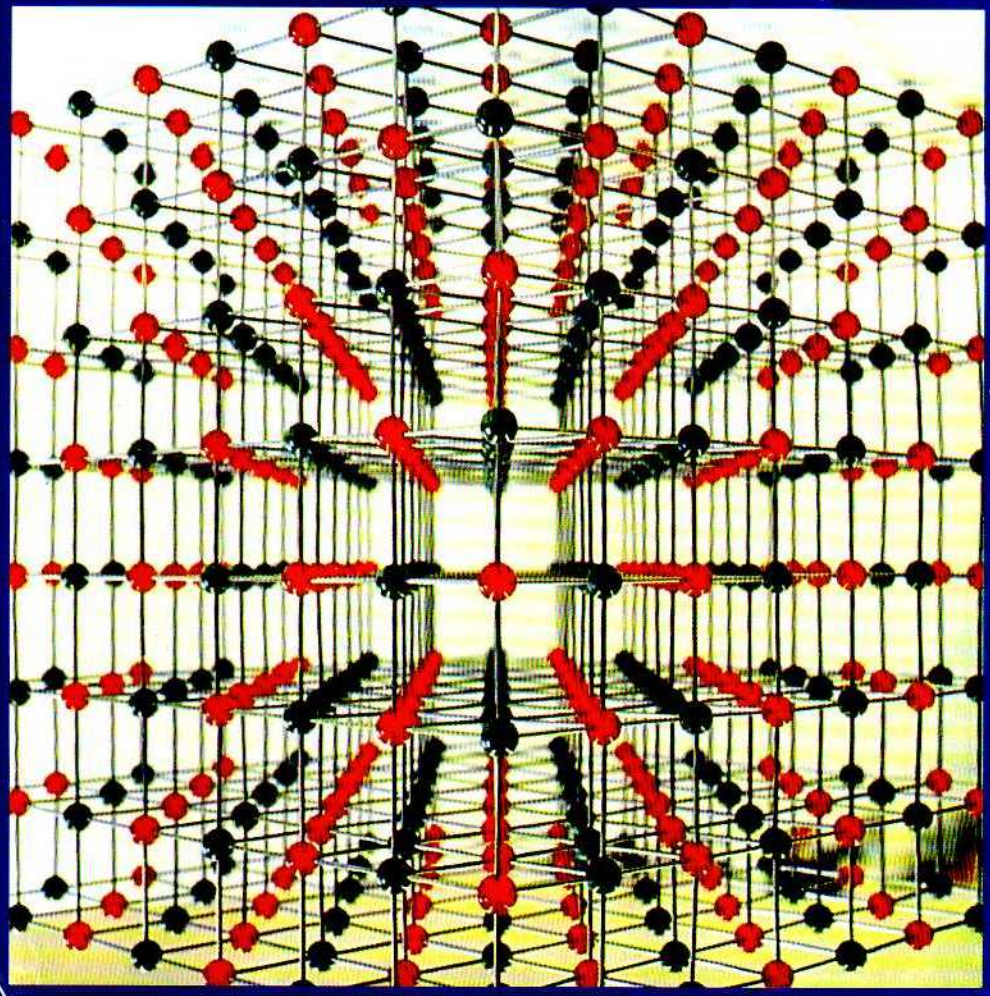
GILBERT W. CASTELLAN

FISICOQUIMICA

SEGUNDA EDICIÓN



PEARSON
Addison Wesley

FISICOQUIMICA

FISICOQUIMICA

SEGUNDA EDICION EN ESPAÑOL

GILBERT W. CASTELLAN / *University of Maryland*

Versión en español de

María Eugenia Costas Basín y **Carlos Amador Bedolla**
Universidad Nacional Autónoma de México

Con la colaboración de

Manuel Rodríguez Flores
Universidad de Puerto Rico

UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
DIRECCION DE BIBLIOTECAS

Pearson Educación

MÉXICO • ARGENTINA • BRASIL • COLOMBIA • COSTA RICA • CHILE
ESPAÑA • GUATEMALA • PERÚ • PUERTO RICO • VENEZUELA

Versión en español de la obra *Physical Chemistry, Third edition,* de Gilbert W. Castellan, publicada originalmente en inglés por Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, E.U.A. Copyright © 1983, 1971, 1964 por Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Esta edición en español es la única autorizada.

SEGUNDA EDICIÓN, 1974, 1987

© 1974 por **Fondo Educativo Interamericano**
© 1987 por **Addison Wesley Iberoamericana S.A.**

D.R.© 1998 por **Addison Wesley Longman de México S.A. de C.V.**

Atlacomulco núm. 500-5.º piso
Col. Industrial Atoto
Naucalpan de Juárez, Estado de México
C.P. 53519 Tel. 53-87-07-00 Fax 53-87-08-01

CNIEM 1031

Reservados todos los derechos. Ni la totalidad ni parte de esta publicación pueden reproducirse, registrarse o transmitirse, por un sistema de recuperación de información, de ninguna forma, ni por ningún medio, sea electrónico, mecánico, fotoquímico, magnético o electroóptico, por fotocopia, grabación o cualquier otro, sin permiso previo por escrito del editor. El préstamo, alquiler o cualquier otra forma de cesión de uso de este ejemplar requerirá también la autorización del editor o de sus representates.

ISBN 968 444 316 1

Impreso en México. Printed in Mexico

Biblioteca Central # 22,199 Liberalia

541
C276f
1987
(BC)

A=59663

Para Joan y nuestros hijos

0312517

2 MAYO 2007 Pres. 2007 Actualización Biblioteca central $22.199 Liberalia

Prefacio

Un curso introductorio de fisicoquímica debe exponer los principios fundamentales aplicables a todos los tipos de sistemas fisicoquímicos. A partir de los fundamentos, el primer curso de fisicoquímica toma tantas direcciones como maestros existen. He tratado de cubrir los fundamentos y algunas aplicaciones en profundidad. La meta principal ha sido escribir un libro que el estudiante pueda, con esfuerzo, leer y entender; proporcionar al principiante una guía confiable y comprensible para estudiar en ausencia del maestro. Espero que este libro sea lo suficientemente legible como para que los profesores puedan dejar los temas secundarios y los aspectos más elementales como lectura recomendada, y aprovechen sus clases para iluminar los puntos más difíciles. Los capítulos 1, 5, 6 y la mayor parte del 19, contienen material básico general y tienen como único objeto la lectura.

Excepto en los casos donde sería abrumador en exceso para el estudiante, la materia se presenta de forma rigurosamente matemática. A pesar de esto, no se requieren más matemáticas que el cálculo elemental. La justificación de un tratamiento riguroso es pedagógica, pues hace que la materia resulte más sencilla. Al principio, el estudiante puede encontrar difícil seguir una deducción larga, pero *puede* seguirla si es rigurosa y lógica. Algunas deducciones «simplificadas» no es que sean difíciles, sino que son imposibles de seguir.

CAMBIOS EN ESTA EDICION

Hay varias diferencias importantes entre esta edición y la anterior. Estoy en deuda con el profesor James T. Hynes, de la Universidad de Colorado, quien amablemente proporcionó los grupos de preguntas del final de cada capítulo y que suponen una importante contribución al libro. Las preguntas son de dificultad diversa, algunas son relativamente simples, mientras que otras retan al estudiante para que siga la línea de razonamiento del capítulo y la amplíe más allá de los temas tratados explícitamente. Se proponen muchos problemas nuevos; en total son más de 750, aproximadamente el doble de los que había en la segunda edición. Las respuestas a todos los problemas se dan en el apéndice VII. Se incluyen más ejemplos resueltos que ahora se presentan separados del texto, mientras que antes quedaban a veces ocultos entre el material del propio texto. Está en preparación un manual de soluciones en el que los problemas representativos se resuelven con todo detalle. Ciertas secciones del

texto están marcadas con un asterisco (*), para indicar que el material es 1) una ilustración adicional o un tema secundario relacionado con el que se trata o 2) un tema más avanzado.

En el tratamiento de la termodinámica, se han corregido algunos errores, se han esclarecido ciertos pasajes e introducido algunos temas nuevos. Se mantiene el énfasis en las leyes de la termodinámica como generalizaciones de la experiencia. El capítulo sobre celdas electroquímicas ha sido revisado y se ha agregado un análisis sobre las fuentes de potencia electroquímica. El capítulo sobre fenómenos de superficie incluye ahora secciones sobre la isoterma BET y sobre las propiedades de partículas muy pequeñas.

Los capítulos sobre mecánica cuántica de sistemas simples se conservan con pequeñas correcciones, mientras que el capítulo sobre el enlace covalente se ha ampliado para incluir una descripción de los niveles de energía moleculares. Ahí se introducen las ideas básicas sobre la teoría de grupos, y se ilustran construyendo orbitales moleculares adaptados por simetría para moléculas simples. Hay un capítulo nuevo sobre espectroscopia atómica; se ha ampliado y reorganizado el capítulo sobre espectroscopia molecular.

El tratamiento de la termodinámica estadística ha sido ampliado para incluir el cálculo de constantes de equilibrio para reacciones químicas simples. Al final del libro se presentan nuevas secciones sobre cinética fotofísica, cinética electroquímica y un pequeño capítulo sobre polímeros.

TERMINOLOGIA Y UNIDADES

Con unas cuantas excepciones, he seguido las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) en cuanto a símbolos y terminología. He conservado el nombre tradicional de «avance de la reacción» para el parámetro ξ, en vez de «extensión de la reacción», recomendado por la IUPAC. Para el trabajo termodinámico he conservado la convención de signos empleada en la edición anterior. Intenté (sin éxito, creo) escribir una presentación clara del ciclo de Carnot y sus consecuencias usando la convención de signos alterna. Luego, después de examinar algunos libros recientes que usan esa convención de signos me convencí de que sus tratamientos de la segunda ley no se distinguen precisamente por su claridad. Me pareció que si para aclarar las cosas se necesitaban subterfugios como los utilizados en algunos de esos libros, entonces es más el ruido que las nueces.

En este libro se ha empleado casi exclusivamente el SI. Excepto para las ecuaciones termodinámicas que incluyen 1 atm o 1 mol/l como estados estándar (y unas cuantas ecuaciones más que utilizan explícitamente unidades no pertenecientes al SI), todas las ecuaciones en este libro han sido escritas en el SI, de manera que si todas las cantidades físicas se expresan en la unidad del SI correcta, la cantidad deseada se obtendrá en la unidad correcta del SI. El resultado real es que los cálculos de la fisicoquímica no sólo se simplifican, sino que se simplifican *enormemente*. El estudiante ya no tiene que aprender y recordar toda la información que se necesitaba antes para usar muchas de las ecuaciones de la fisicoquímica. Una de las mayores ventajas que proporciona el SI al estudiante es que solo hay un valor numérico de la constante de los gases, R. El valor sistemático de R es el único usado y el único impreso en este libro. A quienes deseen usar otro valor, les doy la oportunidad de enredar las cosas y sufrir las consecuencias.

AGRADECIMIENTOS

En esta tercera edición ha sido mi deseo conservar lo mejor de las ediciones anteriores y mejorar el resto, esperando haber tenido en todo momento la sabiduría de haber acertado.

He sido auxiliado por las siguientes personas, que revisaron el manuscrito completo o buena parte de él. Mi más sincero agradecimiento a los profesores Irving Epstein, Universidad Brandeis; James T. Hynes, Universidad de Colorado; Paul J. Karol, Universidad Carnegie-Mellon; Lawrence Lohr, Universidad de Michigan; Alden C. Mead, Universidad de Minnesota; Earl Mortenson, Universidad del Estado de Cleveland. Estas revisiones fueron completas y constructivas; el resultado final les debe mucho a ellas. Estoy particularmente agradecido por la buena voluntad mostrada al revisar un manuscrito que no siempre tenía una presentación clara y limpia.

Agradezco a los anteriores autores de fisicoquímica que han formado mi pensamiento en varios temas. Gracias especiales debo a mis primeros maestros en esta materia, profesores Karl F. Herzfeld, Walter J. Moore y Francis O. Rice. Además, estoy profundamente agradecido al profesor James A. Beattie por su amable permiso para reimprimir definiciones tomadas de su libro, *Lectures on Elementary Chemical Thermodynamics*. Creo que la influencia de su especialmente clara exposición será notable en la parte de termodinámica de este libro. El capítulo 8, la introducción a la segunda ley, se debe en especial al libro del profesor Beattie.

Doy las gracias a mis colegas de la Universidad de Maryland, que me hicieron sugerencias, corrigieron errores, respondieron a mis preguntas y me ayudaron en otras formas. Gracias particulares merecen los profesores Raj Khanna y Paul Mazzocchi, que proporcionaron espectros de laboratorio para las ilustraciones; profesor Robert J. Munn, que escribió el programa de computador para hacer el índice (en la edición original); profesores Isadore Adler y James M. Stewart, que leyeron y comentaron las secciones que tratan de espectroscopia de rayos X y difracción de rayos X, y al profesor E. C. Lingafelter, Universidad de Washington, que tuvo la amabilidad de escribir comentarios detallados sobre el capítulo de difracción de rayos X. Gracias a ellos se han corregido muchos errores y esclarecido varios pasajes. Donald D. Wagman y David Garvin, de la sección de termoquímica del National Bureau of Standards, tuvieron la amabilidad y paciencia de responder a mis preguntas y consiguieron que viera una copia del NBS Technical Note 270-8 prácticamente antes de que secara la tinta. El profesor D. H. Whiffen, de la Universidad de Newcastle-upon-Tyne, fue de gran ayuda con su correspondencia sobre el uso de las unidades SI en mecánica cuántica.

Deseo expresar mi reconocimiento a todos los maestros, estudiantes y lectores ocasionales que han dedicado su tiempo a escribirme con preguntas, críticas y sugerencias. Como resultado de sus comentarios, este libro es mejor.

También quiero mostrar mi agradecimiento a los editores y personal de producción de Addison Wesley por su excelente trabajo. Robert L. Rogers, editor jefe de ciencia, me facilitó la labor durante toda la preparación del manuscrito, me ayudó con sus consejos, se encargó de revisar a tiempo las pruebas y tomó todas las decisiones editoriales con prontitud y acierto. Margaret Pinette, editora jefe de producción, resolvió, siempre atenta y de buen humor, todas mis quejas y dudas sobre la lectura de pruebas. Joseph Vetere, coordinador de diseño, nunca puso reparos para hacer realidad mis deseos en relación con las numerosas ilustraciones del libro. Ha sido un placer trabajar con todos ellos.

Finalmente, para mi esposa, Joan McDonald Castellan, y nuestros hijos, Stephen, Bill, David y Susan, por su aliento constante y su paciencia, mi agradecimiento va más allá de las palabras.

College Park, Maryland G. W. C.

Presentación para el estudiante

En la mayoría de las universidades, los cursos de fisicoquímica tienen fama de difíciles. No son, ni debieran ser los cursos más sencillos; pero también hay que decir, para poner las cosas en su sitio, que no se precisa el cociente intelectual de un genio para entender la materia.

La mayor barrera que puede erigirse en el proceso de aprendizaje de la fisicoquímica es la noción de que memorizar las ecuaciones es una forma inteligente de proceder. La memoria debe reservarse para las definiciones fundamentales e importantes. Las ecuaciones han de ser comprendidas, no memorizadas. Tanto en física como en química, una ecuación no es un amasijo de símbolos, sino la expresión de una relación entre cantidades físicas. Al estudiar debe tenerse a mano papel y lápiz, y practicar con la ecuación final de un desarrollo. Si ésta expresa la presión en función de la temperatura, désele la vuelta para que exprese la temperatura en función de la presión. Dibújese las funciones de forma que se pueda «ver» la variación. ¿Qué aspecto adquiere la gráfica si se cambia uno de los parámetros? Léase el significado físico de los distintos términos y signos algebraicos que aparecen en la ecuación. Si se hizo una suposición para simplificar un desarrollo vuélvase atrás y compruébese lo que pasaría si se omitiera esa suposición. Aplíquese ese desarrollo a un caso particular diferente. Invéntense problemas propios que involucren esta ecuación y resuélvanse. Vuélvase la ecuación una y otra vez hasta comprender su significado.

En las primeras partes del libro se dedica mucho espacio al significado de las ecuaciones; espero no haberme excedido, pero es importante poder interpretar una expresión matemática en función de su contenido físico.

Trátese por todos los medios de mantener una buena comprensión de los principios fundamentales que se están aplicando; memorícense y, sobre todo, entiéndanse. Tómese el tiempo necesario para entender los métodos que se emplean para abordar un problema.

En el apéndice I hay un breve resumen de algunas de las ideas y métodos matemáticos que se emplean. Si alguna de estas cosas resulta extraña, tómese tiempo para revisarla en un texto de matemáticas. Una vez establecidas las relaciones entre las variables, el álgebra y el cálculo son simples instrumentos mecánicos, pero deben respetarse como instrumentos de precisión.

Si los problemas resultan desconcertantes, apréndase la técnica para resolverlos. Resuélvanse tantos problemas como sea posible. Las respuestas numéricas a todos los problemas están en el apéndice VII. Plantéense problemas propios lo más a menudo posible.

Ver en acción a los profesores no convierte a uno en un actor, resolver problemas, sí. Para facilitar las cosas, consígase una buena calculadora (lo ideal sería una programable con memoria continua) y apréndase a usarla al límite de su capacidad. La lectura de las instrucciones ahorrará cientos de horas.

Finalmente, no hay que dejarse impresionar por la fama de difícil. Son muchos los estudiantes que han disfrutado con el aprendizaje de la fisicoquímica.

Indice general

1 Algunos conceptos químicos fundamentales 1

1.1 Introducción 1
1.2 Clases de materia 1
1.3 Clases de sustancias 1
1.4 Masas atómicas y molares 2
1.5 Símbolos; fórmulas 3
1.6 El mol 4
1.7 Ecuaciones químicas 4
1.8 Sistema Internacional de Unidades, SI 7

2 Propiedades empíricas de los gases 8

2.1 Ley de Boyle; ley de Charles 8
2.2 Masa molar de un gas. Ley de Avogadro; ley del gas ideal 10
2.3 Ecuación de estado; propiedades extensivas e intensivas 13
2.4 Propiedades de un gas ideal 14
2.5 Determinación de masas molares de gases y sustancias volátiles 16
2.6 Mezclas; variables de composición 18
2.7 Ecuación de estado para una mezcla de gases; ley de Dalton 19
2.8 Concepto de presión parcial 21
2.9 Ley de la distribución barométrica 23
Preguntas 28
Problemas 28

3 Gases reales 34

3.1 Desviaciones del comportamiento ideal 34
3.2 Modificación de la ecuación del gas ideal; ecuación de van der Waals 35
3.3 Implicaciones de la ecuación de van der Waals 37
3.4 Isotermas de un gas real 41

3.5 Continuidad de estados 42
3.6 Las isotermas de la ecuación de van der Waals 43
3.7 Estado crítico 44
3.8 Ley de los estados correspondientes 47
3.9 Otras ecuaciones de estado 48
Preguntas 50
Problemas 50

4 La estructura de los gases 53

4.1 Introducción 53
4.2 Teoría cinética de los gases; suposiciones fundamentales 53
4.3 Cálculo de la presión de un gas 54
4.4 Ley de las presiones parciales de Dalton 59
4.5 Distribuciones y funciones de distribución 60
4.6 Distribución de Maxwell 60
*4.7 Interludio matemático 65
4.8 Evaluación de A y β 69
4.9 Cálculo de valores medios usando la distribución de Maxwell 72
*4.10 La distribución de Maxwell como una distribución de energía 73
4.11 Valores medios de componentes individuales; equipartición de energía 76
4.12 Equipartición de energía y cuantización 78
*4.13 Cálculo de la capacidad calorífica vibracional 82
*4.14 Ley de distribución de Maxwell-Boltzmann 85
*4.15 Verificación experimental de la ley de distribución de Maxwell 86
Preguntas 87
Problemas 87

5 Algunas propiedades de líquidos y sólidos 90

5.1 Fases condensadas 90
5.2 Coeficientes de expansión térmica y compresibilidad 91
5.3 Calores de fusión, vaporización y sublimación 92
5.4 Presión de vapor 93
5.5 Otras propiedades de los líquidos 95
5.6 Repaso de las diferencias estructurales entre sólidos, líquidos y gases 95
Preguntas 96
Problemas 96

6 Leyes de la termodinámica: generalidades y ley cero 98

6.1 Clases de energía y primera ley de la termodinámica 98
6.2 Restricciones en la conversión de energía de una forma a otra 99
6.3 Segunda ley de la termodinámica 99
6.4 Ley cero de la termodinámica 100
6.5 Termometría 102
Preguntas 105
Problemas 105

7 Energía y la primera ley de la termodinámica; termoquímica 107

7.1 Términos termodinámicos: definiciones 107
7.2 Trabajo y calor 108
7.3 Trabajo de expansión 110
7.4 Trabajo de compresión 113
7.5 Cantidades mínimas y máximas de trabajo 114
7.6 Transformaciones reversibles e irreversibles 116
7.7 Energía y primera ley de la termodinámica 118
7.8 Propiedades de la energía 120
7.9 Interludio matemático; diferenciales exactas e inexactas 120
7.10 Cambios energéticos en relación con cambios en las propiedades del sistema 120
7.11 Cambios de estado a volumen constante 121
7.12 Medición de $(\partial U/\partial V)_T$; experimento de Joule 123
7.13 Cambios de estado a presión constante 125
7.14 Relación entre C_p y C_v 127
7.15 Medición de $(\partial H/\partial p)_T$; experimento de Joule-Thomson 130
7.16 Cambios adiabáticos de estado 133
7.17 Una observación acerca de la resolución de problemas 135
7.18 Aplicación de la primera ley de la termodinámica a reacciones químicas. Calor de reacción 136
7.19 Reacción de formación 138
7.20 Valores convencionales de las entalpías molares 140
7.21 Determinación de los calores de formación 141
7.22 Secuencias de reacciones; ley de Hess 142
*7.23 Calores de solución y dilución 144
7.24 Calores de reacción a volumen constante 144
7.25 Dependencia del calor de reacción con la temperatura 146
7.26 Entalpías de enlace 149
*7.27 Mediciones calorimétricas 151
Preguntas 152
Problemas 153

8 Introducción a la segunda ley de la termodinámica 161

8.1 Aspectos generales 161
8.2 Ciclo de Carnot 161
8.3 Segunda ley de la termodinámica 163
8.4 Características de un ciclo reversible 163
8.5 Máquina de movimiento perpetuo de segunda clase 164
8.6 La eficiencia de las máquinas térmicas 165
8.7 Otra máquina imposible 165
8.8 Escala termodinámica de temperatura 168
8.9 Retrospección 170
8.10 Ciclo de Carnot con un gas ideal 170
8.11 Refrigerador de Carnot 172
8.12 La bomba de calor 172

8.13 Definición de entropía 173
8.14 Prueba general 174
8.15 Desigualdad de Clausius 177
8.16 Conclusión 178
Preguntas 178
Problemas 179

9 Propiedades de la entropía y tercera ley de la termodinámica 182

9.1 Propiedades de la entropía 182
9.2 Condiciones para la estabilidad térmica y mecánica de un sistema 183
9.3 Cambios de entropía en transformaciones isotérmicas 183
9.4 Interludio matemático. Otras propiedades de las diferenciales exactas. Regla cíclica 185
9.5 Cambios de entropía relacionados con cambios en las variables de estado 188
9.6 La entropía como función de la temperatura y el volumen 189
9.7 La entropía como función de la temperatura y la presión 191
9.8 Dependencia de la entropía con la temperatura 193
9.9 Cambios de entropía en el gas ideal 194
9.10 Tercera ley de la termodinámica 196
9.11 Cambios de entropía en reacciones químicas 200
9.12 Entropía y probabilidad 201
9.13 Forma general para omega 205
9.14 Distribución de energía 206
9.15 Entropía de mezclado y excepciones a la tercera ley de la termodinámica 209
Preguntas 211
Problemas 211

10 Espontaneidad y equilibrio 216

10.1 Condiciones generales para el equilibrio y la espontaneidad 216
10.2 Condiciones de equilibrio y espontaneidad con restricciones 217
10.3 Síntesis 220
10.4 Fuerzas impulsoras de los cambios naturales 222
10.5 Ecuaciones fundamentales de la termodinámica 222
10.6 Ecuación termodinámica de estado 223
10.7 Propiedades de A 226
10.8 Propiedades de G 227
10.9 Energía de Gibbs de los gases reales 229
10.10 Dependencia de la energía de Gibbs con la temperatura 230
Preguntas 231
Problemas 232

11 Sistemas de composición variable; equilibrio químico 235

11.1 La ecuación fundamental 235
11.2 Las propiedades de μ_i 236

11.3	La energía de Gibbs de una mezcla	237
11.4	Potencial químico de un gas ideal puro	238
11.5	Potencial químico de un gas ideal en una mezcla de gases ideales	239
11.6	Energía de Gibbs y entropía de mezclado	240
11.7	Equilibrio químico en una mezcla	244
11.8	Comportamiento general de G en función de ξ	245
11.9	Equilibrio químico en una mezcla de gases ideales	247
11.10	Equilibrio químico en una mezcla de gases reales	249
11.11	Las constantes de equilibrio, K_x y K_c	250
11.12	Energías de Gibbs estándar de formación	251
11.13	Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura	254
11.14	Equilibrio entre gases ideales y fases condensadas puras	256
*11.15	Principio de LeChatelier	259
*11.16	Constantes de equilibrio a partir de mediciones calorimétricas. La tercera ley en su contexto histórico	260
*11.17	Reacciones químicas y entropía del universo	262
*11.18	Reacciones acopladas	262
11.19	Dependencia de las otras funciones termodinámicas con la composición	263
11.20	Cantidades molares parciales y reglas de aditividad	264
11.21	La ecuación de Gibbs-Duhem	266
11.22	Cantidades molares parciales en mezclas de gases ideales	267
*11.23	Calor diferencial de solución	268
	Preguntas	268
	Problemas	269

12 Equilibrio de fases en sistemas simples; la regla de las fases **277**

12.1	La condición de equilibrio	277
12.2	Estabilidad de las fases de una sustancia pura	277
12.3	Dependencia de las curvas μ *versus* T en la presión	279
12.4	Ecuación de Clapeyron	280
12.5	Diagrama de fases	284
12.6	Integración de la ecuación de Clapeyron	287
12.7	Efecto de la presión sobre la presión de vapor	289
12.8	La regla de las fases	290
12.9	El problema de los componentes	292
	Preguntas	293
	Problemas	293

13 Soluciones

I. La solución ideal y las propiedades coligativas **297**

13.1	Clases de soluciones	297
13.2	Definición de la solución ideal	297
13.3	Forma analítica del potencial químico en soluciones líquidas ideales	300
13.4	Potencial químico del soluto en una solución ideal binaria; aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem	300

13.5 Propiedades coligativas 301
13.6 Disminución de la temperatura de congelación 303
*13.7 Solubilidad 306
13.8 Aumento de la temperatura de ebullición 307
13.9 Presión osmótica 309
Preguntas 313
Problemas 313

14 Soluciones
II. Más de un componente volátil; la solución ideal diluida 316

14.1 Características generales de la solución ideal 316
14.2 El potencial químico en soluciones ideales 317
14.3 Soluciones binarias 318
14.4 Regla de la palanca 320
14.5 Cambios de estado cuando la reducción de la presión es isotérmica 321
14.6 Diagramas temperatura-composición 322
14.7 Cambios de estado con aumento de temperatura 323
14.8 Destilación fraccionada 324
14.9 Mezclas azeotrópicas 326
14.10 Solución ideal diluida 328
14.11 Potenciales químicos en la solución ideal diluida 331
14.12 Ley de Henry y solubilidad de los gases 333
14.13 Distribución de un soluto entre dos disolventes 335
14.14 Equilibrio químico en la solución ideal 335
Preguntas 337
Problemas 337

15 Equilibrio entre fases condensadas 340

15.1 Equilibrio líquido-líquido 340
15.2 Destilación de líquidos inmiscibles y parcialmente miscibles 343
15.3 Equilibrio sólido-líquido. El diagrama eutéctico simple 345
15.4 Diagrama de temperatura de congelación con formación de compuesto 350
15.5 Compuestos con temperaturas de fusión incongruentes 351
*15.6 Miscibilidad en el estado sólido 354
*15.7 Aumento de la temperatura de solidificación 355
*15.8 Miscibilidad parcial en el estado sólido 356
*15.9 Equilibrio gas-sólido. Presión de vapor de sales hidratadas 357
*15.10 Sistemas de tres componentes 358
*15.11 Equilibrio líquido-líquido 360
*15.12 Solubilidad de las sales. Efecto del ion común 361
*15.13 Formación de sales dobles 362
*15.14 Método de los «residuos húmedos» 363
*15.15 «Salificación» 364
Preguntas 365
Problemas 366

16 Equilibrio en sistemas no ideales 368

16.1 El concepto de actividad 368
16.2 Sistema racional de actividades 369
16.3 Propiedades coligativas 371
16.4 Sistema práctico 372
16.5 Actividades y equilibrio de la reacción 375
16.6 Actividades en soluciones electrolíticas 376
16.7 Teoría de Debye-Hückel sobre la estructura de soluciones iónicas diluidas 381
16.8 Equilibrio en soluciones iónicas 388
Preguntas 390
Problemas 390

17 Equilibrio en celdas electroquímicas 393

17.1 Introducción 393
17.2 Definiciones 393
17.3 Potencial químico de especies cargadas 394
17.4 Diagramas de celda 397
17.5 Celda de Daniell 397
17.6 Energía de Gibbs y el potencial de la celda 399
17.7 Ecuación de Nernst 400
17.8 Electrodo de hidrógeno 401
17.9 Potenciales de electrodo 402
17.10 Dependencia de la temperatura del potencial de celda 405
17.11 Clases de electrodos 407
17.12 Constantes de equilibrio a partir de potenciales estándar de media celda 408
17.13 Significado del potencial de media celda 411
17.14 Medición de potenciales de celda 413
17.15 Reversibilidad 413
17.16 Determinación del $\mathscr{E}^\circ$ de una media celda 414
17.17 Determinación de actividades y coeficientes de actividad a partir de potenciales de celda 415
*17.18 Celdas de concentración 416
17.19 Procesos electroquímicos técnicos 420
17.20 Celdas electroquímicas como fuentes de energía 420
17.21 Dos fuentes de energía prácticas 423
Preguntas 426
Problemas 427

18 Fenómenos superficiales 432

18.1 Energía superficial y tensión superficial 432
18.2 Magnitud de la tensión superficial 433
18.3 Medición de la tensión superficial 434
18.4 Formulación termodinámica 436
18.5 Elevación capilar y depresión capilar 438
18.6 Propiedades de partículas muy pequeñas 439

18.7	Burbujas; gotas en reposo	442
*18.8	Interfaces líquido-líquido y sólido-líquido	443
18.9	Tensión superficial y adsorción	446
18.10	Películas superficiales	450
18.11	Adsorción en sólidos	452
18.12	Adsorciones física y química	454
18.13	Isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (BET)	455
18.14	Fenómenos eléctricos en las interfaces; doble capa	459
18.15	Efectos electrocinéticos	461
18.16	Coloides	462
18.17	Electrolitos coloidales: jabones y detergentes	465
18.18	Emulsiones y espumas	466
	Preguntas	467
	Problemas	467

19 Estructura de la materia **471**

19.1	Introducción	471
19.2	Siglo diecinueve	471
19.3	El terremoto	473
19.4	Descubrimiento del electrón	474
19.5	Rayos positivos e isótopos	476
19.6	Radiactividad	477
19.7	Dispersión de los rayos alfa	477
19.8	Radiación y materia	479
19.9	Efecto fotoeléctrico	482
19.10	Modelo atómico de Bohr	483
19.11	Las partículas y Louis de Broglie	486
*19.12	Ecuación clásica de la onda	487
*19.13	Ecuación de Schrödinger	489
*19.14	Interpretación de ψ	490
19.15	Resumen	492
	Preguntas	492
	Problemas	493

20 Introducción a los principios mecánico-cuánticos **495**

20.1	Introducción	495
20.2	Postulados de la mecánica cuántica	495
20.3	Interludio matemático: álgebra de operadores	497
20.4	Ecuación de Schrödinger	499
20.5	El espectro de valores propios	503
*20.6	Teorema de desarrollo	505
20.7	Conclusiones importantes sobre las ecuaciones generales	506
	Preguntas	507
	Problemas	507

21 Mecánica cuántica de algunos sistemas elementales 509

21.1 Introducción 509
21.2 La partícula libre 510
21.3 Partícula en una «caja» 511
21.4 Principio de incertidumbre 519
21.5 Oscilador armónico 521
21.6 Problemas multidimensionales 529
21.7 El problema de dos cuerpos 532
21.8 El rotor rígido 534
Preguntas 539
Problemas 540

22 El átomo de hidrógeno 542

22.1 El problema de campo central 542
22.2 El átomo de hidrógeno 543
22.3 Significado de los números cuánticos en el átomo de hidrógeno 547
22.4 Distribución de probabilidad de la nube electrónica en el átomo de hidrógeno 550
22.5 Espín electrónico y propiedades magnéticas de los átomos 555
22.6 Estructura de los átomos complejos 556
22.7 Algunas tendencias generales del sistema periódico 559
Preguntas 561
Problemas 562

23 El enlace covalente 564

23.1 Observaciones generales 564
23.2 Par electrónico 565
23.3 La molécula de hidrógeno; método del enlace valencia 567
23.4 El enlace covalente 571
23.5 Traslape y carácter direccional del enlace covalente 572
23.6 Geometría molecular 576
23.7 Estructuras con enlaces múltiples 580
23.8 Estructuras que implican dos enlaces dobles o un enlace triple 583
23.9 Orden y longitud de enlace 584
23.10 El enlace covalente en los elementos de los periodos segundo y superiores 586
23.11 Niveles moleculares de energía 588
23.12 Funciones de onda y simetría 593
23.13 Interludio matemático 595
23.14 La molécula de agua (grupo C_{2v}): ejemplo 597
23.15 Representaciones de un grupo 599
23.16 Representaciones reducibles; el teorema de ortogonalidad 603
Preguntas 610
Problemas 610

24 Espectroscopia atómica 613

24.1 Regiones espectrales 613
24.2 Experimentos espectroscópicos básicos 614
24.3 Orígenes de los espectros 617
24.4 Absorción de luz; ley de Beer 618
24.5 Teoría de los espectros atómicos 621
24.6 Números cuánticos en átomos polielectrónicos 624
24.7 Espectroscopia atómica; símbolos de término 625
24.8 Atomos con capas cerradas 626
24.9 Obtención de los símbolos de término a partir de la configuración electrónica 627
24.10 Ejemplos de espectros atómicos 629
24.11 Propiedades magnéticas de los átomos 634
24.12 Espectroscopia de rayos X 645
24.13 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X 649
24.14 Microanálisis de rayos X de sonda electrónica 650
24.15 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X 651
24.16 Espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta 655
Preguntas 655
Problemas 656

25 Espectroscopia molecular 659

25.1 Movimientos nucleares: rotación y vibración 659
25.2 Rotaciones 660
25.3 Espectro rotacional 661
25.4 Vibraciones 662
25.5 Espectro de vibración-rotación 662
25.6 Espectros rotacional y vibración-rotación de moléculas poliatómicas 666
25.7 Aplicaciones de la espectroscopia por rayos infrarrojos 672
25.8 Efecto Raman 672
25.9 Espectros electrónicos 675
25.10 Espectros electrónicos de moléculas poliatómicas 679
*25.11 Descripción mecánico-cuántica de sistemas dependientes del tiempo 682
*25.12 Variación en el estado de un sistema con el tiempo 683
*25.13 Reglas de selección para el oscilador armónico 685
*25.14 Reglas de selección y simetría 687
*25.15 Reglas de selección para el átomo de hidrógeno 691
*25.16 Reglas de selección para moléculas poliatómicas 691
Preguntas 692
Problemas 693

26 Fuerzas intermoleculares 695

26.1 Introducción 695
26.2 Polarización en un dieléctrico 696
26.3 Polarización molar 699

26.4	Fuerzas intermoleculares	704
*26.5	Energía de interacción y la «a» de van der Waals	708
26.6	Leyes de interacción	710
26.7	Comparación de las contribuciones a la energía de interacción	711
26.8	El enlace de hidrógeno	714
	Preguntas	716
	Problemas	716

27 Estructura de los sólidos 718

27.1	Distinción estructural entre sólidos y líquidos	718
27.2	Clasificación empírica de los tipos de sólidos	719
27.3	Requisitos geométricos de las estructuras densamente empaquetadas	719
27.4	Requisitos geométricos en cristales covalentes	727
27.5	Simetría de los cristales	728
27.6	Clases de cristales	729
27.7	Simetría en el patrón atómico	732
*27.8	Designación de los planos y caras cristalinas	734
*27.9	Examen de cristales mediante rayos X	738
*27.10	Método de Debye-Scherrer (método de polvos)	740
*27.11	Intensidades y determinación de la estructura	741
*27.12	Difracción de rayos X en líquidos	743
	Preguntas	744
	Problemas	744

28 Estructura electrónica y propiedades macroscópicas 746

28.1	Consideraciones preliminares	746
28.2	Energía de cohesión en cristales iónicos	746
28.3	Estructura electrónica de los sólidos	751
28.4	Conductores y aislantes	753
28.5	Cristales iónicos	754
28.6	Semiconductores	754
28.7	Energía de cohesión en los metales	756
	Preguntas	757
	Problemas	757

29 Estructura y propiedades termodinámicas 758

29.1	Energía de un sistema	758
29.2	Definición de entropía	760
29.3	Funciones termodinámicas en términos de la función de partición	761
29.4	Función de partición molecular	763
29.5	El potencial químico	764
29.6	Aplicación a los grados de libertad traslacionales	765
29.7	Función de partición para el oscilador armónico	766
29.8	Sólido monoatómico	767

29.9	La función de partición rotacional	769
29.10	La función de partición electrónica	772
29.11	*Orto-* y *para-* hidrógeno	774
29.12	Expresiones generales para la función de partición	776
29.13	La constante de equilibrio a partir de las funciones de partición	777
29.14	Conclusiones	780
	Preguntas	781
	Problemas	781

30 Propiedades de transporte **784**

30.1	Observaciones introductorias	784
30.2	Propiedades de transporte	784
30.3	Ecuación general de transporte	786
30.4	Conductividad térmica en un gas	787
30.5	Colisiones en un gas; trayectoria libre media	789
30.6	Expresión final de la conductividad térmica	791
30.7	Viscosidad	792
30.8	Diámetros moleculares	794
30.9	Difusión	795
30.10	Resumen de las propiedades de transporte en un gas	796
*30.11	Estado no estacionario	797
*30.12	Fórmula de Poiseuille	798
30.13	El viscosímetro	800
	Preguntas	801
	Problemas	802

31 Conducción eléctrica **805**

31.1	Transporte eléctrico	805
31.2	Conducción en metales	807
*31.3	El efecto Hall	808
31.4	La corriente eléctrica en soluciones iónicas	809
31.5	Medición de la conductividad en soluciones electrolíticas	810
31.6	Migración de iones	812
31.7	Determinación de Λ^∞	814
31.8	Números de transferencia	816
31.9	Conductividades iónicas molares	820
31.10	Aplicaciones de las mediciones de conductancia	820
31.11	Ley de Stokes	823
31.12	Conductividades de los iones hidrógeno e hidroxilo	824
*31.13	Dependencia de las conductividades iónicas de la temperatura	825
*31.14	Ecuación de Onsager	826
*31.15	Conductancia a campos altos y frecuencias altas	827
*31.16	Conductancia en disolventes no acuosos	828
*31.17	Difusión y transporte de carga	828
	Preguntas	836
	Problemas	836

32 Cinética química
I. Leyes empíricas y mecanismo 841

32.1	Introducción	841
32.2	Mediciones de velocidad	841
32.3	Leyes de velocidad	844
32.4	Reacciones de primer orden	846
32.5	Reacciones de segundo orden	851
32.6	Reacciones de orden superior	855
32.7	Determinación del orden de una reacción	855
32.8	Dependencia de la velocidad de reacción de la temperatura	856
32.9	Mecanismo	857
32.10	Reacciones opuestas; reacción hidrógeno-yodo	859
32.11	Reacciones consecutivas	861
32.12	Descomposiciones unimoleculares; mecanismo de Lindemann	861
32.13	Reacciones complejas; reacción hidrógeno-bromo	863
32.14	Mecanismos de radicales libres	865
32.15	Dependencia de la constante de velocidad de una reacción compleja de la temperatura	868
*32.16	Cadenas ramificadas; explosiones	869
*32.17	Fisión nuclear; el reactor nuclear y la bomba «atómica»	871
32.18	Reacciones en solución	872
*32.19	Métodos de relajación	872
*32.20	Catálisis	877
*32.21	Catálisis enzimática	882
*32.22	Catálisis ácido-base	883
	Preguntas	885
	Problemas	885

33 Cinética química
II. Aspectos teóricos 893

33.1	Introducción	893
33.2	Energía de activación	893
33.3	Teoría de las colisiones en las velocidades de reacción	895
33.4	Reacciones trimoleculares	897
33.5	Reacciones unimoleculares	898
*33.6	Termodinámica irreversible	899
33.7	Teoría de las velocidades absolutas de reacción	903
33.8	Comparación de la teoría de la colisión con la teoría de la velocidad absoluta de reacción	906
33.9	Energía de Gibbs y entropía de activación	907
*33.10	Reacciones en solución	909
*33.11	Reacciones iónicas; efectos salinos	910
	Preguntas	912
	Problemas	912

34 Cinética química

III. Reacciones heterogéneas, electrólisis, fotoquímica 915

34.1 Reacciones heterogéneas 915
34.2 Etapas del mecanismo de las reacciones de superficie 915
34.3 Descomposiciones simples en superficies 916
34.4 Reacciones bimoleculares en superficies 919
34.5 Función de la superficie en la catálisis 920
34.6 Electrólisis y polarización 923
34.7 Polarización en un electrodo 924
34.8 Medición de sobrevoltaje 926
*34.9 Relación corriente-potencial 927
34.10 Consecuencias generales de la relación corriente-potencial 933
*34.11 Corrosión 935
34.12 Fotoquímica 939
34.13 Ley de Stark-Einstein de la equivalencia fotoquímica 939
*34.14 Procesos fotofísicos; fluorescencia y fosforescencia 941
*34.15 Fotólisis de flash o de destellos 946
34.16 Espectros de absorción y emisión de moléculas orgánicas 949
34.17 Absorción con disociación 950
34.18 Ejemplos de reacciones fotoquímicas 953
34.19 Reacciones fotosensibilizadas 955
34.20 Fotosíntesis 957
34.21 Estado fotoestacionario 957
34.22 Quemiluminiscencia 959
Preguntas 959
Problemas 960

35 Polímeros 964

35.1 Introducción 964
35.2 Tipos de macromoléculas 964
35.3 Soluciones de polímeros 969
35.4 La termodinámica de soluciones de polímeros 970
35.5 Masas molares y distribuciones de la masa molar 976
35.6 Métodos de medición de masas molares 980
Preguntas 993
Problemas 993

APENDICES

I Algunos aspectos matemáticos útiles 997

AI.1 Función y derivada 997
AI.2 La integral 998
AI.3 Teorema del valor medio 998
AI.4 Teorema de Taylor 999
AI.5 Funciones de más de una variable 999
AI.6 Solución de la ecuación (4.27) 1000

AI.7 Método de mínimos cuadrados 1001
AI.8 Vectores y matrices 1003

II Algunos fundamentos de electrostática 1008

AII.1 Ley de Coulomb 1008
AII.2 Campo eléctrico 1008
AII.3 Potencial eléctrico 1009
AII.4 El flujo 1010
AII.5 Ecuación de Poisson 1011

III El Sistema Internacional de unidades; SI 1014

AIII.1 Cantidades y unidades básicas del SI 1014
AIII.2 Definición de las unidades básicas SI 1014
AIII.3 Cantidades físicas derivadas 1015
AIII.4 Prefijos SI 1016
AIII.5 Algunas reglas gramaticales 1017
AIII.6 Ecuaciones con problemas dimensionales 1017
AIII.7 Un símbolo-una cantidad 1018

IV 1020

AIV.1 Constantes fundamentales 1020
AIV.2 Constantes matemáticas y series 1021
AIV.3 Masas atómicas relativas 1979 1022

V Propiedades químicas termodinámicas a 298,15 K 1023

VI Tablas de caracteres de grupo 1027

VII Respuestas a problemas 1029

Indice de materias 1045

1

Algunos conceptos químicos fundamentales

1.1 INTRODUCCION

Comenzamos el estudio de la fisicoquímica con una breve exposición de algunas ideas fundamentales de uso común en química. Son cosas muy familiares, pero vale la pena tenerlas presentes.

1.2 CLASES DE MATERIA

Los diferentes tipos de materia pueden separarse en dos grandes divisiones: (1) sustancias y (2) mezclas de sustancias.

En una serie de condiciones experimentales específicas, una *sustancia* exhibe un conjunto de propiedades físicas y químicas que no dependen de su historia previa o del método de preparación de la misma. Por ejemplo, después de una purificación apropiada, el cloruro de sodio tiene las mismas propiedades, ya se haya obtenido de una mina de sal o preparado en el laboratorio a partir de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico.

Por otro lado, las mezclas pueden variar mucho en su composición química. En consecuencia, sus propiedades físicas y químicas varían según la composición y pueden depender de la manera de preparación. Los materiales de origen natural son en su gran mayoría mezclas de sustancias. Por ejemplo, una solución de sal en agua, un puñado de tierra o una astilla de madera son todas mezclas.

1.3 CLASES DE SUSTANCIAS

Las sustancias son de dos clases: elementos y compuestos. Un elemento no puede descomponerse en sustancias más simples por métodos químicos ordinarios, pero sí un compuesto. Un método químico común es cualquiera que implique una energía del orden de 1000 kJ/mol o menos.

Por ejemplo, el elemento mercurio no puede sufrir ninguna descomposición *química* del tipo $Hg \rightarrow X + Y$, en la cual la masa de X e Y, considerados individualmente, sea más pequeña que la masa original del mercurio. Para los fines de esta definición, tanto

X como Y deben tener masas por lo menos tan grandes como la del átomo de hidrógeno, ya que la reacción $Na \rightarrow Na^+ + e^-$ es una reacción química que implica una energía de unos 500 kJ/mol. Por el contrario, el compuesto metano puede descomponerse químicamente en sustancias más simples con masa individual menor que la del metano original: $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$.

Todos los materiales naturales pueden descomponerse en última instancia en 89 elementos. Además de éstos, se han sintetizado al menos otros 18 elementos por medio de los métodos de la física nuclear (métodos con energías del orden de los 10^8 kJ/mol o mayores). Debido a la gran diferencia de energía existente entre los métodos químicos y los nucleares, no existe probabilidad de que puedan confundirse. Los núcleos de los átomos no son afectados por las reacciones químicas; sólo lo son sus electrones más externos, los electrones de valencia.

Los átomos de un elemento pueden combinarse químicamente con átomos de otro elemento y formar las entidades más pequeñas del compuesto, llamadas moléculas; por ejemplo, cuatro átomos de hidrógeno pueden combinarse con un átomo de carbono para formar una molécula de metano, CH_4. Los átomos de un mismo elemento también pueden combinarse entre sí para formar moléculas del elemento; por ejemplo, H_2, O_2, Cl_2, P_4, S_8.

1.4 MASAS ATOMICAS Y MOLARES

Todo átomo tiene un núcleo pequeño, de diámetro $\sim 10^{-14}$ m, en el centro de una nube electrónica relativamente enorme, de diámetro $\sim 10^{-10}$ m. La carga negativa de la nube de electrones equilibra exactamente la carga nuclear positiva. Todo átomo, o núclido, puede describirse especificando dos números, Z y A, donde Z, el número atómico, es el número de protones en el núcleo, y A, el número másico, es igual a $Z + N$, donde N es el número de neutrones en el núcleo. Los átomos de diferentes elementos se distinguen por tener diferentes valores de Z. Los átomos de un solo elemento tienen todos el mismo valor de Z, pero pueden tener diferentes valores de A. Los átomos con la misma Z y diferentes valores de A son los isótopos del elemento. Los núclidos descritos por $Z = 1$, $A = 1$, ó 2, ó 3, son los tres isótopos del hidrógeno simbolizados por ${}^1_1H$, ${}^2_1H$, ${}^3_1H$. Los tres isótopos principales del carbono son ${}^{12}_6C$, ${}^{13}_6C$, ${}^{14}_6C$.

El isótopo del carbono con número másico 12 ha sido escogido como el elemento definitorio para la escala de masas atómicas. Se define la *unidad de masa atómica*, símbolo u, como exactamente 1/12 de la masa de un átomo de carbono-12. Entonces, $u = 1{,}6605655 \times 10^{-27}$ kg. La masa atómica relativa de un átomo, A_r, se define como: $A_r = m/u$, donde m es la masa del átomo; por ejemplo, $A_r({}^1_1H) = 1{,}007825$; $A_r({}^{12}_6C) = 12$ (exactamente); $A_r({}^{16}_8O) = 15{,}99491$. En cualquier muestra macroscópica de un elemento pueden estar presentes varios isótopos diferentes en la mezcla isotópica que se produce de forma natural. La notación en la tabla de masas atómicas es el *promedio* de las masas atómicas relativas de todos los átomos de esta mezcla natural. Si x_i es la fracción atómica de un isótopo particular de la mezcla, entonces el promedio, $\langle A_r \rangle$, es

$$\langle A_r \rangle = x_1(A_r)_1 + x_2(A_r)_2 + \cdots = \sum_i x_i(A_r)_i. \qquad (1.1)$$

■ **EJEMPLO 1.1** La composición isotópica del nitrógeno que se produce de forma natural es 99,63 % de ${}^{14}_7N$ para el que $(A_r)_{14} = 14{,}00307$ y 0,37 % de ${}^{15}_7N$ para el que $(A_r)_{15} = 15{,}00011$. Entonces la masa atómica relativa promedio es

$$\langle A_r \rangle = 0{,}9963(14{,}00307) + 0{,}0037(15{,}00011) = 14{,}007.$$

La variabilidad en la composición isotópica de muestras de un elemento de diferentes fuentes suele ser el principal origen de la incertidumbre en la masa atómica relativa promedio de ese elemento.

La masa molar relativa de una molécula puede calcularse sumando las masas atómicas relativas de todos los átomos que la componen. Sumando la masa atómica del carbono, 12,011, cuatro veces la masa atómica del hidrógeno, 4(1,008), se obtiene la masa molar del metano, CH_4, 16,043. Este método de calcular las masas molares supone que no se produce cambio en las masas cuando el átomo de carbono se combina con cuatro átomos de hidrógeno para formar metano. Esto es, en la reacción

$$C + 4H \longrightarrow CH_4,$$

la masa total de los componentes de la izquierda, 16,043 unidades, es igual a la masa total de la derecha, 16,043 unidades, si la masa molar del CH_4 se calcula según la regla anterior.

El problema de si la masa se conserva o no en una reacción química ha sido objeto de investigaciones experimentales extensas y precisas, y en ningún caso ha podido demostrarse que se produzca cambio alguno en la masa durante una reacción química. La ley de la conservación de la masa rige para las reacciones químicas dentro de los límites de precisión de los experimentos realizados hasta ahora. El cambio esperado en la masa que acompaña cualquier reacción química puede calcularse a partir de la ley de equivalencia entre masa y energía de la teoría de la relatividad. Si la energía presente en la reacción química es ΔU, y Δm es el cambio asociado de masa, tendremos que $\Delta U = (\Delta m)c^2$, donde c, la velocidad de la luz, es igual a 3×10^8 m/s. El cálculo muestra que el cambio de masa es del orden de 10^{-11} gramos por kilojoule de energía implicada en una reacción. Este cambio de masa es demasiado pequeño para ser detectado experimentalmente con los métodos actuales. Por tanto, la ley de la conservación de la masa puede considerarse exacta en todos los fenómenos químicos.

Nótese que los términos «masa atómica» y «masa molar» son intercambiables con los términos tradicionales «peso atómico» y «peso molecular».

1.5 SIMBOLOS; FORMULAS

A través de los años se ha desarrollado un conjunto de símbolos para los elementos. Según el contexto, el símbolo de un elemento puede referirse a diferentes aspectos: puede ser simplemente la abreviatura del nombre, puede simbolizar un átomo del elemento y, muy a menudo, representa $6{,}022 \times 10^{23}$ átomos de un elemento, un *mol*.

Las fórmulas de los compuestos se interpretan de diversas maneras, pero en todos los casos describen la composición relativa de los mismos. En sustancias tales como el cuarzo y la sal no se presentan moléculas discretas. Por tanto, las fórmulas SiO_2 y NaCl tienen sólo un significado empírico; estas fórmulas describen el número relativo de átomos de los elementos presentes en el compuesto, y nada más.

Para sustancias formadas por moléculas discretas, sus fórmulas especifican el número relativo de los átomos constituyentes y el número total de átomos en una molécula; por ejemplo: acetileno, C_2H_2; benceno, C_6H_6; hexafluoruro de azufre, SF_6.

Las fórmulas estructurales se emplean para describir cómo se unen los átomos en una molécula. Dentro de las limitaciones que impone un diagrama bidimensional, las fórmulas estructurales describen la geometría molecular. El enlace en una molécula se ilustra empleando símbolos convencionales para enlaces simples y múltiples, pares de electrones y

centros de carga positivos y negativos en la molécula. Las fórmulas estructurales alcanzan su máxima utilidad en la representación de sustancias con moléculas discretas. Hasta el momento no ha podido diseñarse una forma abreviada satisfactoria para representar la complejidad estructural de sustancias tales como el cuarzo y la sal. En la utilización de cualquier fórmula estructural, el diagrama debe completarse mentalmente.

1.6 EL MOL

El concepto de *cantidad de sustancia* es central en la medición química. La cantidad de sustancia de un sistema es proporcional al número de entidades elementales de esa sustancia presentes en el sistema. Las entidades elementales han de describirse; pueden ser átomos, moléculas, iones o grupos específicos de tales partículas. La entidad en sí es una unidad natural para medir la cantidad de sustancia; por ejemplo, podemos describir la cantidad de sustancia en una muestra de hierro diciendo que hay $2{,}0 \times 10^{24}$ átomos de Fe en la muestra. La cantidad de sustancia en un cristal de NaCl puede describirse diciendo que hay $8{,}0 \times 10^{20}$ pares de iones, Na^+Cl^-, en el cristal.

Como cualquier muestra tangible de materia contiene una cantidad tan enorme de átomos o moléculas, se necesita una unidad mayor que la entidad misma para medir la cantidad de sustancia. La unidad SI para la cantidad de sustancia es el *mol*. El mol se define como la cantidad de sustancia en exactamente 0,012 kg de carbono-12. Un mol de cualquier sustancia contiene el mismo número de entidades elementales como átomos de carbono haya en exactamente 0,012 kg de carbono-12. Este número es la constante de Avogadro, $N_A = 6{,}022045 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

1.7 ECUACIONES QUIMICAS

Una ecuación química es un método abreviado para describir una transformación química. Las sustancias del primer miembro se denominan *reactivos*, y las del segundo, *productos*. La ecuación

$$MnO_2 + HCl \longrightarrow MnCl_2 + H_2O + Cl_2$$

expresa el fenómeno de que el dióxido de manganeso reacciona con el cloruro de hidrógeno para formar cloruro de manganeso, agua y cloro. Tal como está escrita, la ecuación no hace más que registrar el fenómeno de la reacción e indicar las fórmulas propias de cada sustancia.

Si la ecuación está balanceada,

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2,$$

expresa el hecho de que el número de átomos de una clase dada ha de ser igual en ambos miembros de la ecuación. Es muy importante destacar que *la ecuación química balanceada es una expresión de la ley de la conservación de la masa*. Las ecuaciones químicas suministran las relaciones entre las masas de los diversos reactivos y productos, aspecto de suma importancia en los problemas químicos.

1.7.1. Estequiometría

Considérese un sistema con una composición inicial descrita por un conjunto de números molares: $n_1^0, n_2^0, \ldots, n_i^0$. Si ocurre una reacción, estos números molares cambian a medida que la reacción progresa. Los números molares de las diferentes especies no cambian independientemente; los cambios están relacionados por los coeficientes estequiométricos de la ecuación química. Por ejemplo, si la reacción del dióxido de manganeso y el cloruro de hidrógeno dada anteriormente ocurre una vez como está escrita, decimos que ha ocurrido *un mol de reacción*. Esto significa que 1 mol de MnO_2 y 4 moles de HCl se consumen y se producen 1 mol de $MnCl_2$, 2 moles de H_2O, y 1 mol de Cl_2. Después de que ocurren ξ moles de reacción, los números molares de las sustancias están dados por

$$\begin{aligned} n_{MnO_2} &= n^0_{MnO_2} - \xi; \qquad n_{HCl} = n^0_{HCl} - 4\xi; \\ n_{MnCl_2} &= n^0_{MnCl_2} + \xi; \qquad n_{H_2O} = n^0_{H_2O} + 2\xi; \qquad n_{Cl_2} = n^0_{Cl_2} + \xi. \end{aligned} \tag{1.1}$$

Como se consumen los reactivos y se producen los productos, los signos algebraicos aparecen como se muestra en las ecuaciones (1.1).

La variable ξ fue introducida por primera vez por DeDonder, quien la llamó «grado de avance» de la reacción. Aquí la llamaremos simplemente *avance* de la reacción. Las ecuaciones (1.1) muestran que la composición en cualquier etapa de la reacción está descrita por los números molares iniciales, los coeficientes estequiométricos y el avance.

Podemos ver cómo generalizar esta descripción si reescribimos la ecuación química pasando los reactivos al segundo miembro de la ecuación. Esta se convierte en

$$0 = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2 + (-1)MnO_2 + (-4)HCl.$$

Esta forma sugiere que cualquier reacción química puede escribirse en la forma

$$0 = \sum_i \nu_i A_i, \tag{1.2}$$

donde A_i representa las fórmulas químicas de las diferentes especies de la reacción, y convenimos que los coeficientes estequiométricos, ν_i, serán negativos para reactivos y positivos para productos. Entonces vemos que cada uno de los números molares en las ecuaciones (1.1) tiene la forma

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi. \tag{1.3}$$

La ecuación (1.3) es la relación general entre los números molares y el avance de cualquier reacción.

Diferenciando, obtenemos

$$dn_i = \nu_i d\xi,$$

o bien

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi. \tag{1.4}$$

Esta ecuación relaciona los cambios de todos los números molares con el cambio en la única variable, $d\xi$.

1.7.2 Capacidad de avance

El valor de ξ aumenta a medida que avanza la reacción, alcanzando un valor límite cuando uno o más de los reactivos se consume. Este valor límite de ξ es la *capacidad de avance*, ξ^0, de la mezcla de reacción. Si dividimos la ecuación (1.3) por $-\nu_i$, obtenemos

$$n_i = (-\nu_i)\left(\frac{n_i^0}{-\nu_i} - \xi\right). \tag{1.4}$$

Si definimos $\xi_i^0 = n_i^0/(-\nu_i)$, entonces tenemos

$$n_i = (-\nu_i)(\xi_i^0 - \xi). \tag{1.5}$$

La cantidad, $n_i^0/(-\nu_i) = \xi_i^0$, se conoce como la *capacidad de avance* de la i-ésima sustancia. Está claro que si la sustancia i es un reactivo, entonces $-\nu_i$ es positivo; de modo que las capacidades de avance de los reactivos son todas positivas. Si los valores de ξ_i^0 son todos iguales, entonces este valor común de $\xi_i^0 = \xi^0$, la *capacidad de avance de la mezcla.* Si los ξ_i^0 no son todos iguales, entonces hay al menos un valor ξ_j^0 más pequeño. Este valor identifica a la sustancia j como el reactivo limitador, y a $\xi_j^0 = \xi^0$, como la capacidad de avance de la mezcla. El valor de ξ no puede sobrepasar a ξ^0, ya que esto significaría que el reactivo j (y posiblemente otros) tendrían un número molar negativo. Por tanto, ξ^0 es el mayor valor de ξ.

De forma similar, si la sustancia i es un producto, entonces $-\nu_i$ es negativo y $n_i^0/(-\nu_i) = \xi_i^0$ es negativa. Por tanto, es posible, si *ninguno* de los n_i de los productos es cero, que la reacción proceda en la dirección inversa (ξ es negativo). En este caso, las ξ_i^0 son las capacidades de avance de los productos. Si ξ_k^0 es la menos negativa en este conjunto, la sustancia k es el reactivo limitador para la reacción inversa y ξ_k^0 es la capacidad de avance de la mezcla para la reacción inversa. El valor ξ puede no ser menor que ξ_k^0, ya que esto significaría que el producto k (y posiblemente otros) tendrían un número molar negativo. Entonces $\xi_k^0 = \xi_l$ es el menor valor de ξ. (*Nota.* Con frecuencia los productos no están presentes al inicio de la reacción. Entonces $n_i^0 = 0$ para todos los productos; la capacidad de avance de la reacción inversa es cero y ξ sólo puede tomar valores positivos.)

Si se completa la reacción, entonces $\xi = \xi^0$, y el número final de moles de las diferentes especies está dado por

$$n_i(\text{final}) = n_i^0 + \nu_i\xi^0 = (-\nu_i)(\xi_i^0 - \xi^0). \tag{1.6}$$

Si no hay productos presentes al principio, entonces para las especies producto, n_i (final) $= \nu_i\xi^0$; el número de moles de cualquier producto es la capacidad de avance de la mezcla multiplicada por su coeficiente estequiométrico.

La utilidad de esta formulación para cálculos estequiométricos simples se ilustra en el ejemplo 1.2, en el que las cantidades apropiadas de cada especie están dispuestas debajo de la fórmula de esa especie en la ecuación química. Su utilidad en otras aplicaciones se demostrará en secciones más avanzadas del libro.

■ **EJEMPLO 1.2** Supóngase que 0,80 mol de óxido de hierro reacciona con 1,2 mol de carbono. ¿Qué cantidad de sustancia está presente cuando se completa la reacción?

Ecuación	Fe_2O_3	+ 3C	⟶ 2Fe	+ 3CO
ν_i	−1	−3	+2	+3
n_i^0	0,80	1,20	0	0
$\xi_i^0 = n_i^0/(-\nu_i)$	0,80	0,40	0	0
Por tanto, $\xi^0 = 0{,}40$				
$n_i = (-\nu_i)(\xi_i^0 - \xi)$	$0{,}80 - \xi$	$3(0{,}40 - \xi)$	2ξ	3ξ
Cuando $\xi = \xi^0 = 0{,}40$				
$n_i(\text{final}) = (-\nu_i)(\xi_i^0 - \xi^0)$	0,40	0	0,80	1,20

1.8 SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES, SI

En el pasado, los científicos utilizaron diversos sistemas de unidades de medición, y cada sistema tenía sus ventajas y desventajas. Recientemente, se alcanzó un acuerdo internacional sobre el uso de un solo conjunto de unidades para las diferentes cantidades físicas, así como un conjunto recomendado de símbolos para las unidades y para las cantidades físicas en sí. El SI se utilizará en este libro con sólo unas cuantas adiciones. Debido a la importancia de definir el estado estándar de presión, se retendrá la atmósfera como una unidad de presión además del pascal, la unidad del SI. Se utilizará el litro entendiendo que 1 l = 1 dm^3 (exactamente).

Todo sistema de unidades depende de la selección de las «unidades básicas» para el conjunto de propiedades físicas que se escogen como un conjunto dimensionalmente independiente. En el apéndice III damos las definiciones de las unidades básicas, algunas de las unidades derivadas de uso más corriente, y una lista de los prefijos que se utilizan para modificar las unidades. El lector deberá familiarizarse con las unidades, sus símbolos y los prefijos, ya que se usarán en el texto sin explicación alguna.

2

Propiedades empíricas de los gases

2.1 LEY DE BOYLE; LEY DE CHARLES

De los tres estados de agregación, sólo el estado gaseoso permite una descripción cuantitativa relativamente sencilla. Por el momento limitaremos esta descripción a las relaciones entre propiedades tales como masa, presión, volumen y temperatura. Supondremos que el sistema está en equilibrio de modo que los valores de las propiedades no cambian con el tiempo, hasta tanto no se alteren los factores externos que actúan sobre él.

Un sistema se encuentra en un estado o condición definidos cuando todas sus propiedades tienen valores definidos determinados por el estado del sistema. Así, el estado del sistema se describe especificando los valores de algunas o de todas sus propiedades. La pregunta importante es si se precisa dar los valores de 50 propiedades diferentes (o de 20 o de cinco) para asegurar que el estado del sistema está totalmente descrito. La respuesta depende hasta cierto punto de la precisión requerida para describirlo. Si tuviésemos la costumbre de medir los valores de las propiedades hasta con 20 cifras significativas, y por suerte no es así, se requeriría una larga lista de propiedades. Afortunadamente, incluso en experimentos muy depurados, se necesitan sólo cuatro propiedades: masa, volumen, presión y temperatura.

La *ecuación de estado* del sistema es la relación matemática que existe entre los valores de esas cuatro propiedades. Sólo se necesitan tres de éstas para describir el estado; la cuarta puede calcularse a partir de la ecuación de estado, que se obtiene al conocer el comportamiento experimental del sistema.

En 1662, Robert Boyle realizó las primeras medidas cuantitativas del comportamiento de los gases en relación con la presión y el volumen. Sus resultados indicaron que el volumen es inversamente proporcional a la presión: $V = C/p$, donde p es la presión, V es el volumen y C es una constante. La figura 2.1 describe a V en función de p. La ley de Boyle puede escribirse de la manera siguiente:

$$pV = C; \tag{2.1}$$

ésta se aplica sólo a una masa fija de gas a temperatura constante.

Posteriores experimentos de Charles demostraron que la constante C es una función de la temperatura. Esta es una formulación aproximada de la ley de Charles.

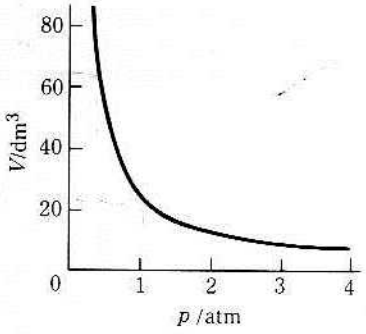


Fig. 2.1 Volumen en función de la presión, ley de Boyle ($T = 25\,^{\circ}C$).

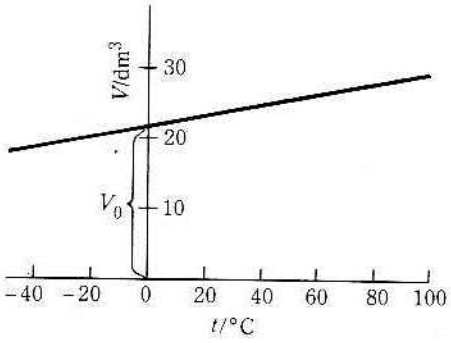


Fig. 2.2 Volumen en función de la temperatura, ley de Charles ($p = 1$ atm).

Gay-Lussac hizo medidas del volumen de una masa fija de gas bajo presión constante y encontró que el volumen era una función lineal de la temperatura. Esto se expresa por la ecuación

$$V = a + bt, \tag{2.2}$$

donde t es la temperatura, y a y b son constantes. La figura 2.2 muestra una gráfica del volumen en función de la temperatura. La intersección en el eje vertical es $a = V_0$, o sea, el volumen a $0\,^{\circ}C$. La pendiente de la curva es la derivada $b = (\partial V/\partial t)_p$*. Según esto, la ecuación (2.2) puede escribirse en la forma equivalente

$$V = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p t. \tag{2.3}$$

Los experimentos de Charles demostraron que, para una masa fija de gas bajo una presión constante, el aumento *relativo* de volumen por cada aumento de un grado de temperatura era el *mismo para todos los gases* con los cuales él experimentó. A una presión constante el aumento en volumen por grado es $(\partial V/\partial t)_p$; por tanto, el aumento relativo en volumen por grado a $0\,^{\circ}C$ es $(1/V_0)(\partial V/\partial t)_p$. Esta cantidad es el *coeficiente de expansión térmica* a $0\,^{\circ}C$, para el cual empleamos el símbolo α_0:

$$\alpha_0 = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p. \tag{2.4}$$

Según esto, podemos expresar la ecuación (2.3) en función de α_0:

$$V = V_0(1 + \alpha_0 t) = V_0\alpha_0\left(\frac{1}{\alpha_0} + t\right), \tag{2.5}$$

lo que es conveniente porque expresa el volumen del gas en función del volumen a cero grados y de una constante, α_0, que es la misma para todos los gases y que, además, es casi independiente de la presión a la cual se realizan las medidas. Si medimos α_0 a

* La derivada parcial se utiliza en lugar de la derivada ordinaria, ya que el volumen depende de la presión; a y b son constantes sólo si la presión es constante. La derivada parcial $(\partial V/\partial t)_p$ es la razón de cambio del volumen con la temperatura a presión constante; esta es la pendiente de la línea con las condiciones del experimento.

varias presiones encontramos que para todos los gases α_0 se aproxima al mismo valor límite a $p = 0$. La forma de la ecuación (2.5) sugiere una transformación de coordenadas que debería ser útil; es decir, define una nueva temperatura T en términos de la temperatura original mediante la ecuación

$$T = \frac{1}{\alpha_0} + t. \tag{2.6}$$

La ecuación (2.6) define una nueva escala de temperatura, llamada *escala* de temperatura de *gas* o, más exactamente, escala de temperatura para gases ideales. La importancia de esta escala reside en el hecho de que el valor límite de α_0, y por consiguiente $1/\alpha_0$, tiene el mismo valor para todos los gases. Por otra parte, α_0 depende de la escala de temperatura usada originalmente para t. Si t está en grados Celsius (símbolo: °C), entonces $1/\alpha_0 = 273{,}15\,°C$. La escala T resultante es numéricamente idéntica a la escala de temperatura termodinámica, que estudiaremos con detalle en el capítulo 8. La unidad en el SI de la temperatura termodinámica es el kelvin (símbolo: K). Las temperaturas en la escala termodinámica suelen llamarse temperaturas absolutas o temperaturas kelvin. Según la ecuación (2.6) (véase también el Apéndice III, Sec. A-III-6),

$$T = 273{,}15 + t. \tag{2.7}$$

La combinación de las ecuaciones (2.5) y (2.6) nos da

$$V = \alpha_0 V_0 T, \tag{2.8}$$

lo cual establece que el volumen de un gas bajo presión constante es directamente proporcional a la temperatura termodinámica.

2.2 MASA MOLAR DE UN GAS. LEY DE AVOGADRO; LEY DEL GAS IDEAL

Hasta ahora hemos obtenido dos relaciones entre las cuatro variables: la ley de Boyle, ecuación (2.1) (masa fija, temperatura constante), y la ley de Gay-Lussac o de Charles, ecuación (2.8) (masa fija, presión constante). Estas dos ecuaciones pueden combinarse para formar una ecuación general, destacando que V_0 es el volumen a 0 °C y que, por tanto, está relacionada también con la ley de Boyle, $V_0 = C_0/p$, donde C_0 es el valor de la constante para $t = 0$. Según esto, la ecuación (2.8) viene a ser:

$$V = \frac{C_0 \alpha_0 T}{p} \qquad \text{(masa fija)}. \tag{2.9}$$

La restricción de masa fija puede quitarse sabiendo que si la temperatura y la presión se mantienen constantes y se duplica la masa del gas, el volumen será el doble. Esto significa que la constante C_0 es proporcional a la masa del gas; por consiguiente, escribimos $C_0 = Bw$, donde B es una constante y w es la masa. Introduciendo este resultado en la ecuación (2.9), obtenemos

$$V = \frac{B\alpha_0 wT}{p}, \tag{2.10}$$

que es la relación general entre las cuatro variables V, w, T y p. El valor de la constante B es diferente para cada gas.

Para que la ecuación (2.10) sea útil, debemos tener a mano una tabla de valores de B para los distintos gases. Para evitar esto, B se expresa en términos de una masa característica para cada gas. Sea M la masa del gas en el recipiente bajo un conjunto de condiciones estándar: T_0, p_0, V_0. Si se encierran diferentes gases en el volumen estándar V_0 bajo las condiciones estándar de temperatura y presión, T_0 y p_0, según la ecuación (2.10), para cada gas tendremos

$$M = \left(\frac{1}{B\alpha_0}\right)\left(\frac{p_0 V_0}{T_0}\right). \tag{2.11}$$

Como las condiciones normales se escogen de acuerdo con nuestra conveniencia, la relación $R = p_0 V_0/T_0$ tiene un valor numérico fijo para cualquier elección particular y tiene, por supuesto, el mismo valor para todos los gases (R se conoce como la *constante de los gases*). La ecuación (2.11) puede entonces escribirse como

$$M = \frac{R}{B\alpha_0} \qquad \text{o bien} \qquad B = \frac{R}{M\alpha_0}.$$

Empleando este valor para B en la ecuación (2.10), obtenemos

$$V = \left(\frac{w}{M}\right)\frac{RT}{p}. \tag{2.12}$$

Sea $n = w/M$ el número de veces que la masa característica M está incluida en la masa w; entonces, $V = nRT/p$, o

$$pV = nRT. \tag{2.13}$$

La ecuación (2.13), *ley del gas ideal*, es muy importante en el estudio de los gases. No envuelve aspectos característicos de un gas en particular, sino que es una generalización aplicable a todos los gases.

Analizamos ahora el significado de la masa característica M. La ley de Avogadro dice que volúmenes iguales de gases diferentes contienen igual número de moléculas en las mismas condiciones de temperatura y presión; es decir, contienen la misma cantidad de sustancia. Hemos comparado volúmenes iguales, V_0, con la misma temperatura y presión, T_0 y p_0, para obtener las masas características de los diferentes gases. Según la ley de Avogadro, estas masas características deben contener el mismo número de moléculas. Si escogemos p_0, T_0 y V_0 de forma que el número sea igual a $N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$, entonces la cantidad de sustancia en la masa característica es un mol, y M es la masa molar. También, M es N_A multiplicado por la masa de la molécula individual m, o

$$M = N_A m. \tag{2.14}$$

En la ecuación (2.13), n es el número de moles del gas presente. Como el valor de R está directamente vinculado a la definición de masa molar, encontraremos que esta constante aparece en ecuaciones que describen propiedades molares de sólidos y líquidos, además de gases.

El mol se definió en un principio a través del tipo de procedimiento antes descrito. Primero, a la mezcla isotópica normal del oxígeno se le asignó una masa molar de exactamente 32 g/mol. Entonces, un frasco de volumen conocido con precisión se llenó con oxígeno a 0 °C y 1 atm y se midió la masa de oxígeno en el frasco. Finalmente, a partir de esta medición, se calculó el volumen requerido para contener exactamente 32 g de oxígeno (a 0 °C, 1 atm). Este es V_0, el volumen molar estándar. Conociendo V_0, podemos calcular la masa molar de cualquier otro gas a partir de la medición de la densidad del gas.

El valor moderno de V_0, basado en la definición de mol de carbono-12, es $V_0 = 22{,}41383$ l/mol $= 22{,}41383 \times 10^{-3}$ m^3/mol. Ya que $T_0 = 273{,}15$ K (exactamente), y $p_0 = 1$ atm $= 1{,}01325 \times 10^5$ Pa (exactamente), el valor de R es

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{(1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa})(22{,}41383 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol})}{273{,}15 \text{ K}}$$

$$= 8{,}31441 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8{,}31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Para la mayoría de nuestros cálculos, la exactitud del valor aproximado,

$$R = 8{,}314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

es suficiente. Nótese que R tiene las dimensiones: energía kelvin^{-1} mol^{-1}.

2.2.1 Comentarios sobre las unidades

La unidad SI de presión es el pascal (Pa), definido por

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ J/m}^3 = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}.$$

Las unidades prácticas comunes de la presión son la atmósfera (atm), el torr (Torr), y el milímetro de mercurio (mmHg). La atmósfera estándar está definida por

$$1 \text{ atm} = 1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa} \quad \text{(exactamente)}.$$

El torr está definido por

$$760 \text{ Torr} = 1 \text{ atm} \quad \text{(exactamente)}.$$

El milímetro de mercurio convencional (mmHg) es la presión ejercida por una columna de exactamente 1 mm de altura de un fluido que tiene una densidad exacta 13,5951 g/cm^3, en un lugar donde la aceleración de la gravedad es exactamente 9,80665 m/s^2. El milímetro de mercurio es mayor que el torr en unas 14 partes en 10^8. Para nuestros propósitos, 1 mmHg = 1 Torr.

La unidad SI de volumen es el metro cúbico. Las unidades prácticas de volumen son el centímetro cúbico y el litro, l. Las relaciones son

$$1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ (todas son exactas)}.$$

En los problemas con la ley de gases ideales, las temperaturas están expresadas en kelvins; las presiones, en pascales, y los volúmenes, en metros cúbicos.

■ **EJEMPLO 2.1** Un mol de un gas ideal ocupa 12 l a 25 °C. ¿Cuál es la presión del gas?

La relación requerida entre los datos y la variable desconocida es la ley del gas ideal. Convirtiendo a unidades SI, tenemos

$$T = 273{,}15 + 25 = 298\ \text{K} \qquad \text{y} \qquad V = 12\ \text{l} \times 10^{-3}\ \text{m}^3/\text{l} = 0{,}012\ \text{m}^3.$$

Entonces

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1\ \text{mol}(8{,}314\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(298\ \text{K})}{0{,}012\ \text{m}^3} = 2{,}06 \times 10^5\ \text{J/m}^3$$

$$= 2{,}06 \times 10^5\ \text{Pa} = 206\ \text{kPa}.$$

Si se necesita la presión en atmósferas, entonces $p = 206\ \text{kPa}(1\ \text{atm}/101\ \text{kPa}) = 2{,}04\ \text{atm}$.

■ **EJEMPLO 2.2** El volumen de un gas es 50 l con una presión de 8 atm a 20 °C. ¿Cuántos moles de gas hay en el recipiente?

Cambiando a SI, $T = 273{,}15 + 20 = 293\ \text{K}$, $V = 50\ \text{l}(10^{-3}\ \text{m}^3/\text{l}) = 0{,}050\ \text{m}^3$, y

$$p = 8\ \text{atm}\,(1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa/atm}) = 8(1{,}013 \times 10^5)\ \text{Pa}.$$

Entonces

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{8(1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa})(0{,}050\ \text{m}^3)}{8{,}314\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}(293\ \text{K})} = 16{,}6\ \text{mol}.$$

2.3 ECUACION DE ESTADO; PROPIEDADES EXTENSIVAS E INTENSIVAS

La ley del gas ideal, $pV = nRT$, es una relación entre las cuatro variables que describen el estado de cualquier gas. Como tal, es una *ecuación de estado*. Las variables de esta ecuación se dividen en dos clases: n y V son variables extensivas (propiedades extensivas), mientras que p y T son intensivas (propiedades intensivas).

El valor de cualquier propiedad extensiva se obtiene sumando los valores de la misma en todas las partes del sistema. Supongamos que el sistema está subdividido en muchas partes como en la figura 2.3. Entonces el volumen total del sistema se obtiene sumando los volúmenes de todas las partes pequeñas. Análogamente, el número total de moles (o masa total) del sistema se obtiene sumando el número de moles (o masa) en cada parte. Por definición, tales propiedades son extensivas. Es evidente que el valor obtenido es independiente de la manera en que se subdivide el sistema.

Las propiedades intensivas no se obtienen mediante tal proceso de suma, sino que se miden en cualquier punto del sistema, y cada una tiene un valor uniforme en cualquier punto de un sistema en equilibrio; por ejemplo, T y p.

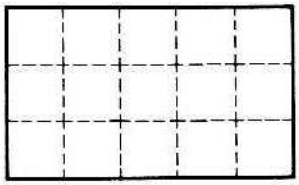


Fig. 2.3 Subdivisión del sistema.

Las variables extensivas son proporcionales a la masa del sistema. Para el gas ideal, por ejemplo, $n = w/M$ y $V = wRT/Mp$. Tanto n como V son proporcionales a la masa del sistema. Dividiendo V por n, obtenemos $\bar{V}$, o sea, el volumen por mol:

$$\bar{V} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}. \tag{2.15}$$

La razón entre V y n no es proporcional a la masa, ya que al establecer la razón la masa se simplifica y $\bar{V}$ es una variable intensiva. La razón entre dos variables extensivas es siempre una variable intensiva.

Si la ley del gas se expresa en la forma

$$p\bar{V} = RT, \tag{2.16}$$

queda como una relación entre *tres variables intensivas:* presión, volumen molar y temperatura. Esto es importante porque podemos examinar ahora las propiedades del gas ideal sin tener que preocuparnos de si trabajamos con 10 moles o con 10 millones de moles. Debe quedar claro que ninguna propiedad fundamental del sistema depende de la elección accidental de 20 g ó 100 g de material para estudio. En el proyecto de la bomba atómica se usaron microcantidades de material en los estudios preliminares, y se construyeron grandes plantas basadas en las propiedades determinadas a esta pequeñísima escala. Si las propiedades fundamentales dependiesen de la cantidad de sustancia empleada podríamos imaginarnos al gobierno aportando fondos de investigación para el estudio de sistemas demasiado grandes; se requerirían edificios enormes que dependerían, como es de suponer, de la ambición de los investigadores. Para el análisis de los principios, las propiedades intensivas son las más significativas. En aplicaciones prácticas, tales como el diseño de aparatos o en ingeniería, las propiedades extensivas son también importantes, ya que condicionan el tamaño del aparato, la potencia de una máquina, la capacidad de producción de una planta industrial en toneladas por día, etc.

2.4 PROPIEDADES DE UN GAS IDEAL

Si se asignan valores arbitrarios a dos cualesquiera de las tres variables p, $\bar{V}$ y T, el valor de la tercera variable puede calcularse a partir de la ley del gas ideal. Por tanto, cualquier conjunto de dos variables es un conjunto de variables *independientes;* la variable restante es *dependiente.* El hecho de que el estado de un gas esté completamente descrito si los valores de dos variables intensivas están especificados, permite una representación geométrica clara de los estados de un sistema.

En la figura 2.4 se han escogido p y $\bar{V}$ como variables independientes. Cualquier punto, por ejemplo, A, determina un par de valores de p y $\bar{V}$; esto es suficiente para describir el estado del sistema. Por tanto, cada punto del cuadrante p-$\bar{V}$ (tanto p como $\bar{V}$ han de ser positivos para que tengan sentido físico) describe un estado diferente del gas. Más aún, cada estado del gas está representado por algún punto en el diagrama p-$\bar{V}$.

A menudo es útil escoger todos los puntos que corresponden a cierta restricción en el estado del gas como, por ejemplo, los puntos que corresponden a la misma temperatura. En la figura 2.4, las curvas marcadas con T_1, T_2 y T_3 recogen todos los puntos que representan estados de un gas ideal a las temperaturas T_1, T_2 y T_3, respectivamente.

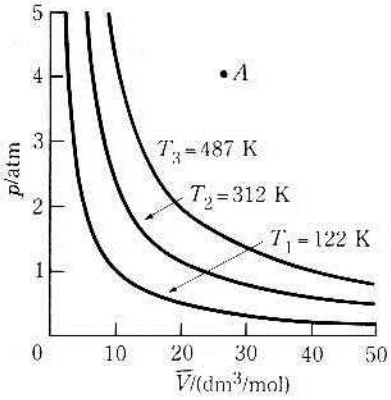


Fig. 2.4 Isotermas del gas ideal.

Las curvas de la figura 2.4 son llamadas *isotermas*. Las isotermas del gas ideal son hipérbolas rectangulares determinadas por la relación

$$p = \frac{RT}{\bar{V}}. \tag{2.17}$$

T tiene un valor constante diferente para cada curva.

En la figura 2.5, cada punto corresponde a un conjunto de valores para las coordenadas $\bar{V}$ y T; cada punto representa de nuevo un estado particular del gas, tal como en la figura 2.4. En la figura 2.5, los puntos correspondientes a la misma presión están representados en las líneas llamadas *isóbaras*. Las isóbaras del gas ideal están descritas por la ecuación

$$\bar{V} = \left(\frac{R}{p}\right)T, \tag{2.18}$$

donde la presión toma diferentes valores constantes.

Cada punto de la figura 2.6, como en las otras gráficas, representa un estado del gas, ya que determina valores de p y T. Las líneas de volumen molar constante, *isométricas*, están descritas por la ecuación

$$p = \left(\frac{R}{\bar{V}}\right)T, \tag{2.19}$$

donde a $\bar{V}$ se le asignan diferentes valores constantes.

La gran utilidad de estos diagramas se deriva del hecho de que todos los estados, gaseoso, líquido y sólido, de una sustancia pura pueden ser representados sobre el mismo diagrama. Emplearemos esta idea con frecuencia, en particular en el capítulo 12.

Un examen detenido de las figuras 2.4, 2.5 y 2.6, y de las ecuaciones (2.17), (2.18) y (2.19), nos conduce a conclusiones más o menos fantásticas con relación al gas ideal. Por ejemplo, la figura 2.5 y la ecuación (2.18) establecen que el volumen de un gas ideal a presión constante es cero a $T = 0$ K. Análogamente, la figura 2.4 y la ecuación (2.17) nos dicen que el volumen de un gas ideal mantenido a temperatura constante tiende a cero cuando la presión se hace infinitamente grande.

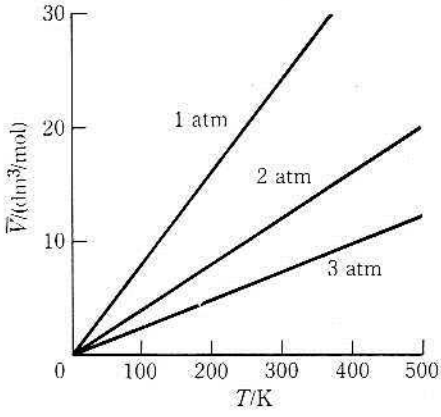


Fig. 2.5 Isóbaras del gas ideal.

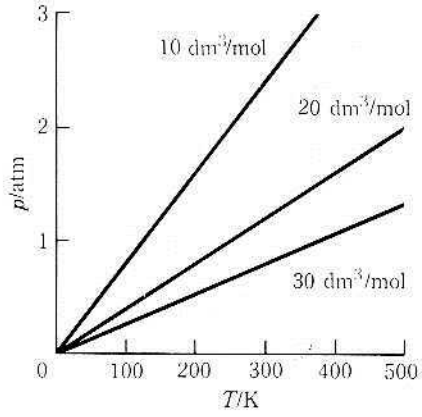


Fig. 2.6 Isométricas del gas ideal.

Estas predicciones no corresponden al comportamiento observado de los gases reales a temperaturas bajas y presiones altas. A medida que enfriamos un gas real bajo presión constante, observamos una disminución de su volumen, pero el gas se licua a una temperatura definida; una vez licuado, no se observa mucha disminución en su volumen al disminuir la temperatura. Análogamente, la compresión isotérmica de un gas real puede producir licuefacción, y después un aumento posterior de la presión produce un cambio insignificante en el volumen. De este hecho resulta evidente que hay buenas razones para referirnos a la relación $p\bar{V} = RT$ como la ley del *gas ideal*. La exposición anterior nos indica que no es extraño que la ley del gas ideal falle al predecir el comportamiento de un gas real a temperaturas bajas y presiones altas. Los experimentos demuestran que el comportamiento de todos los gases reales se aproxima al del gas ideal cuando la presión se aproxima a cero.

En el capítulo 3 se estudian con detalle las desviaciones de la ley del gas ideal. Por el momento basta con algunas anotaciones generales para aclarar cuándo puede emplearse razonablemente la ley del gas ideal para predecir las propiedades de los gases reales. En la práctica, si sólo se requiere una simple aproximación, puede aplicarse la ley del gas ideal sin titubeos. En muchos casos esta aproximación es bastante buena, quizá dentro de un límite del 5%. Para una regla de tan amplio alcance, la ley del gas ideal es sorprendentemente precisa en muchas situaciones prácticas.

La ley del gas ideal es tanto más precisa cuanto más alta esté la temperatura con relación a la temperatura crítica de la sustancia y cuanto más baja esté la presión en relación con la presión crítica* de la sustancia. En trabajos de precisión no se emplea nunca la ley del gas ideal.

2.5 DETERMINACION DE MASAS MOLARES DE GASES Y SUSTANCIAS VOLATILES

La ley del gas ideal es útil en la determinación de las masas molares de sustancias volátiles. Para este fin, un matraz de volumen conocido se llena con el gas a presión y

* Por encima de la temperatura y de la presión críticas no es posible distinguir entre líquido y vapor como entidades separadas; véase sección 3.5.

temperatura conocidas. Se mide la masa del gas en el matraz. Estas medidas son suficientes para determinar la masa molar de la sustancia. A partir de la ecuación (2.12) tenemos $pV = (w/M)RT$; luego

$$M = \left(\frac{w}{V}\right)\frac{RT}{p} = \left(\frac{\rho}{p}\right)RT, \tag{2.20}$$

donde $\rho = w/V$; ρ es la densidad. Todas las cantidades del segundo miembro de la ecuación (2.20) se conocen por las mediciones efectuadas; por tanto, puede calcularse M.

Un valor aproximado de la masa molar es en general suficiente para determinar la fórmula molecular de una sustancia. Por ejemplo, si el análisis químico de un gas da una fórmula empírica $(CH_2)_n$, entonces la masa molar debe ser algún múltiplo de 14 g/mol; las posibilidades son 28, 42, 56, 70, etc. Si una determinación de la masa molar usando la ecuación (2.20) da un valor de 54 g/mol, podemos concluir entonces que $n = 4$ y que el material es uno de los butenos. El hecho de que el gas no sea estrictamente ideal no nos impide en absoluto esta conclusión. En este ejemplo, los posibles valores de M están suficientemente separados de modo que, aunque la ley del gas ideal estuviese equivocada en un 5%, no tendríamos dificultad en asignarle al gas la fórmula molecular correcta. En este ejemplo es improbable que la ley del gas ideal sea incorrecta en más de un 2% si las condiciones experimentales se han escogido adecuadamente.

Puesto que la determinación de la masa molar, junto con el análisis químico, establece la fórmula molecular de la sustancia gaseosa, los resultados son de gran importancia. Por ejemplo, algunas sustancias muy comunes presentan *dimerización*, duplicación de una unidad simple. La tabla 2.1 presenta algunas de estas sustancias, las cuales son todas sólidas o líquidas a temperatura ambiente. Las mediciones de la masa molar han de realizarse a temperaturas suficientemente altas para garantizar su vaporización.

El hecho de que el comportamiento de un gas real se parezca al del ideal al disminuir la presión, se emplea como base para la determinación de las masas molares de los gases. De acuerdo con la ecuación (2.20), la razón entre la densidad y la presión debe ser independiente de la presión: $\rho/p = M/RT$. Esto es correcto para un gas ideal, pero si se mide la densidad de un gas real a la misma temperatura y diferentes presiones, la razón entre la densidad y la presión depende ligeramente de la presión. A presiones lo bastante bajas, ρ/p es una función lineal de la presión. La línea recta puede extrapolarse para dar el

Tabla 2.1
Dimerización

Compuesto	Fórmula empírica	Fórmula molecular en el vapor
Cloruro de aluminio	$AlCl_3$	Al_2Cl_6
Bromuro de aluminio	$AlBr_3$	Al_2Br_6
Acido fórmico	$HCOOH$	$(HCOOH)_2$
Acido acético	CH_3COOH	$(CH_3COOH)_2$
Trióxido de arsénico	As_2O_3	As_4O_6
Pentóxido de arsénico	As_2O_5	As_4O_{10}
Trióxido de fósforo	P_2O_3	P_4O_6
Pentóxido de fósforo	P_2O_5	P_4O_{10}

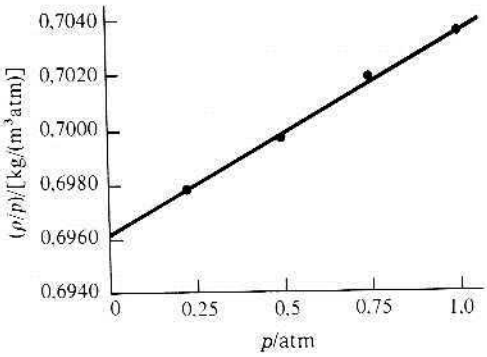


Fig. 2.7 Representación de ρ/p *versus* p para el amoniaco a 25 °C.

valor ρ/p a presión cero $(\rho/p)_0$, que es apropiada para el gas ideal y puede aplicarse a la ecuación (2.20) para dar un valor preciso de M:

$$M = \left(\frac{\rho}{p}\right)_0 RT. \tag{2.21}$$

Este procedimiento se ilustra para el amoniaco en la figura 2.7.

2.6 MEZCLAS; VARIABLES DE COMPOSICION

El estado o condición de una mezcla de varios gases depende no sólo de la presión, volumen o temperatura, sino también de la composición de la mezcla. En consecuencia, debe desarrollarse un método que especifique la composición. El más simple sería establecer los números de moles n_1, n_2,... de los varios componentes en la mezcla (las masas pueden emplearse también). Este método tiene la desventaja de que los números de moles son variables extensivas. Es más adecuado expresar la composición de una mezcla en función de un conjunto de variables intensivas.

Se ha mostrado que la razón entre dos variables extensivas es una variable intensiva. Los números de moles pueden convertirse en variables intensivas dividiendo cada una por alguna variable extensiva. Esto puede hacerse de varias maneras.

Las concentraciones volumétricas se obtienen dividiendo la cantidad de cada sustancia entre el volumen de la mezcla

$$\tilde{c}_i = \frac{n_i}{V}. \tag{2.22}$$

La unidad SI para la concentración volumétrica es mol/m^3. Reservaremos el símbolo $\tilde{c}_i$ para la concentración volumétrica expresada en mol/m^3. Utilizaremos el símbolo c_i para la concentración volumétrica en la unidad de uso más común, mol/l = mol/dm^3, llamada concentración *molar* o *molaridad*. Las concentraciones volumétricas son adecuadas para describir la composición de mezclas líquidas o sólidas porque el volumen es casi insensible a cambios de temperatura y presión. Como el volumen del gas depende de forma marcada de la temperatura, las concentraciones volumétricas no suelen ser convenientes para describir la composición de las mezclas de gases.

Las razones mol, r_i, se obtienen escogiendo uno de los números de moles y dividiendo todos los otros por éste. Escogiendo n_1 como el divisor, tenemos

$$r_i = \frac{n_i}{n_1}. \tag{2.23}$$

Para soluciones líquidas suele utilizarse una variante de la descripción de la razón mol, la concentración molal m_i. Sea el disolvente el componente 1, con una masa molar M_1. La molalidad del componente i es el número de moles de i por unidad de masa (kg) de disolvente. Ya que la masa del disolvente es $n_1 M_1$, el número de moles de soluto por kilogramo de disolvente es m_i:

$$m_i = \frac{n_i}{n_1 M_1} = \frac{r_i}{M_1}. \tag{2.24}$$

La molalidad es la razón mol multiplicada por una constante, $1/M_1$. Ya que las razones mol y las molalidades son completamente independientes de la temperatura y presión, son preferibles a las concentraciones molares para la descripción fisicoquímica de mezclas de cualquier naturaleza.

Las fracciones mol, x_i, se obtienen dividiendo cada uno de los números mol por el número total de moles de todas las sustancias presentes, $n_t = n_1 + n_2 + \cdots$,

$$x_i = \frac{n_i}{n_t}. \tag{2.25}$$

La suma de las fracciones mol de todas las sustancias en una mezcla debe ser la unidad

$$x_1 + x_2 + x_3 + \cdots = 1. \tag{2.26}$$

Debido a esta relación, la composición de la mezcla está determinada cuando se especifican las fracciones mol de todas las sustancias menos una; la fracción mol restante se calcula aplicando la ecuación (2.26). Al igual que las molalidades y las razones mol, las fracciones mol son independientes de la temperatura y la presión, siendo, por tanto, apropiadas para describir la composición de cualquier mezcla. Las mezclas de gases se describen a menudo por las fracciones mol, puesto que las relaciones pVT tienen formas concisas y simétricas en estos términos.

2.7 ECUACION DE ESTADO PARA UNA MEZCLA DE GASES; LEY DE DALTON

Los experimentos demuestran que para una mezcla de gases, la forma correcta de la ley del gas ideal es

$$pV = n_t RT, \tag{2.27}$$

donde n_t es el número total de moles de todos los gases en el volumen V. La ecuación (2.27) y el conocimiento de todas las fracciones mol menos una constituyen una descripción completa del estado de equilibrio del sistema.

Puesto que es deseable relacionar las propiedades de sistemas complejos con las de sistemas más simples, procuraremos describir el estado de una mezcla de gases en función de los estados de gases puros sin mezclar. Consideremos una mezcla de tres gases descrita por los números de moles n_1, n_2, n_3 en un recipiente de volumen V a una temperatura T. Si $n_t = n_1 + n_2 + n_3$, entonces la presión ejercida por esta mezcla está dada por

$$p = \frac{n_t RT}{V}. \tag{2.28}$$

Definimos la presión parcial de cada gas en la mezcla como la presión que ejercería el gas si estuviese solo en el recipiente de volumen V a una temperatura T. Entonces las presiones parciales p_1, p_2, p_3 estarán dadas por

$$p_1 = n_1 \frac{RT}{V}, \qquad p_2 = n_2 \frac{RT}{V}, \qquad p_3 = n_3 \frac{RT}{V}. \tag{2.29}$$

Sumando estas ecuaciones, obtenemos

$$p_1 + p_2 + p_3 = (n_1 + n_2 + n_3)\frac{RT}{V} = n_t \frac{RT}{V}.$$

La comparación de esta ecuación con la ecuación (2.28) muestra que

$$p = p_1 + p_2 + p_3. \tag{2.30}$$

Esta es la ley de las presiones parciales de Dalton, la cual establece que a cualquier temperatura especifica la presión total ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de los gases constituyentes. Se dice que el primer gas ejerce una presión parcial p_1, el segundo gas ejerce una presión parcial p_2, y así sucesivamente. Las presiones parciales se calculan empleando las ecuaciones (2.29).

Existe una relación simple entre las presiones parciales y las fracciones mol de los gases de la mezcla. Dividiendo ambos miembros de la primera de las ecuaciones (2.29) por la presión total p, obtenemos

$$\frac{p_1}{p} = \frac{n_1 RT}{pV}; \tag{2.31}$$

pero, según la ecuación (2.28), $p = n_t RT/V$. Empleando este valor p en el segundo miembro de la ecuación (2.31), tenemos

$$\frac{p_1}{p} = \frac{n_1}{n_t} = x_1.$$

Por tanto,

$$p_1 = x_1 p, \qquad p_2 = x_2 p, \qquad p_3 = x_3 p.$$

Estas ecuaciones se abrevian adecuadamente escribiendo

$$p_i = x_i p \qquad (i = 1, 2, 3, \ldots), \tag{2.32}$$

donde p_i es la presión parcial del gas cuya fracción mol es x_i. La ecuación (2.32) permite el cálculo de la presión parcial de cualquier gas en una mezcla a partir de la fracción mol de ese gas y la presión total de la mezcla.

Deben señalarse dos aspectos respecto a la ecuación (2.32): primero, si se emplearan concentraciones molares o razones mol, el resultado final no sería una expresión tan sencilla como la ecuación (2.32); segundo, un examen de los pasos que conducen a la ecuación (2.32) demuestra que ésta no está restringida sólo para una mezcla de tres gases; es válida para una mezcla que contenga cualquier número de gases.

2.8 CONCEPTO DE PRESION PARCIAL

La definición dada en las ecuaciones (2.29) para las presiones parciales de los gases en una mezcla es puramente matemática; preguntémonos ahora si este concepto matemático de las presiones parciales tiene algún significado físico. Los resultados de dos experimentos, ilustrados en las figuras 2.8 y 2.9, dan la respuesta para esta pregunta. Primero, consideremos el experimento que aparece en la figura 2.8. Un recipiente (Fig. 2.8a) está dividido en dos compartimientos de igual volumen V. El compartimiento superior contiene hidrógeno con una presión de una atmósfera; el compartimiento inferior ha sido evacuado. Se conecta un manómetro, uno de cuyos brazos está cubierto con una lámina delgada de paladio, al compartimiento que contiene el hidrógeno. El otro extremo del manómetro está abierto a la presión de una atmósfera, que se mantiene constante durante el experimento, al igual que la temperatura. Al comienzo del experimento los niveles del mercurio en los dos brazos del manómetro están a la misma altura. Esto es posible porque la membrana de paladio es permeable al hidrógeno pero no a otros gases, lo que permite la entrada del hidrógeno al brazo del manómetro.

Se quita la separación y el hidrógeno llena todo el recipiente. Después de un periodo de tiempo, los niveles de mercurio estarán en las posiciones indicadas en la figura 2.8(b). Como el volumen ocupado por el hidrógeno se duplica, la presión en el recipiente disminuye a la mitad de su valor original. (Despreciamos el volumen del brazo del manómetro en este cálculo.)

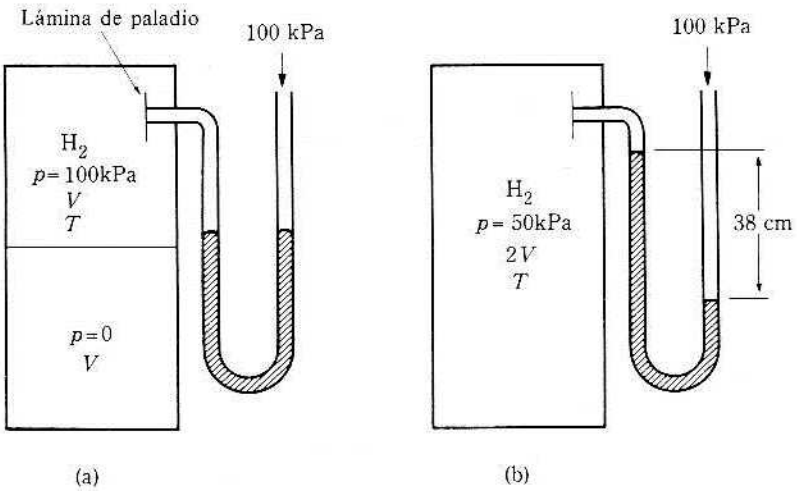


Fig. 2.8 (a) Con separación. (b) Sin separación.

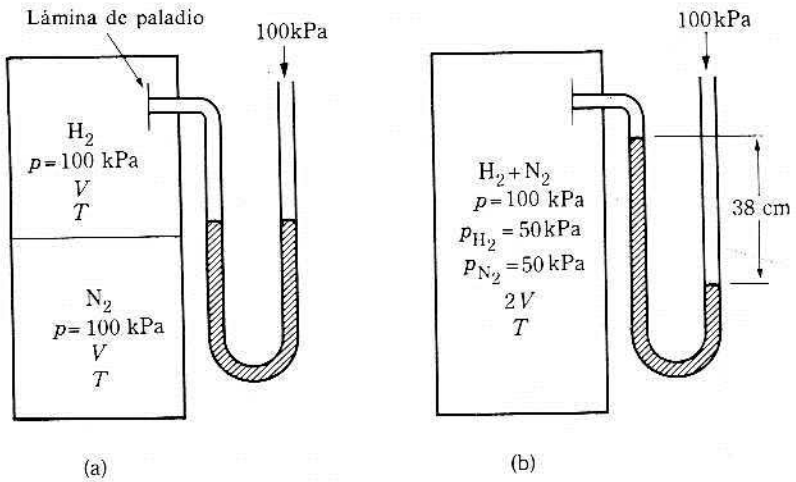


Fig. 2.9 (a) Con separación. (b) Sin separación.

En el segundo experimento (Fig. 2.9), el compartimiento inferior contiene nitrógeno (que no puede atravesar la lámina de paladio) a una atmósfera de presión. Al comienzo del experimento, los niveles de mercurio están a la misma altura. Se quita la separación y los gases se mezclan en el recipiente. Después de algún tiempo, los niveles tomarán las posiciones indicadas en la figura 2.9(b). El resultado en este experimento es *exactamente* el mismo que en el primer experimento, en el cual fue evacuado el compartimiento inferior. El hidrógeno se comporta exactamente igual que si el nitrógeno no estuviese presente. Este resultado significa que el concepto de presión parcial tiene tanto un significado físico como matemático.

La interpretación de cada experimento es directa. En el primero, el manómetro indica la presión total antes y después de quitar la separación:

$$p_{\text{inicial}} = \frac{n_{H_2} RT}{V} = 1 \text{ atm},$$

$$p_{\text{final}} = \frac{n_{H_2} RT}{2V} = \tfrac{1}{2} \text{ atm}.$$

En el segundo experimento, el manómetro indica la *presión total* antes de quitar la membrana, y la *presión parcial del hidrógeno en la mezcla* después de quitar la membrana:

$$p_{\text{inicial}} = \frac{n_{H_2} RT}{V} = 1 \text{ atm},$$

$$p_{H_2\,(\text{final})} = \frac{n_{H_2} RT}{2V} = \tfrac{1}{2} \text{ atm},$$

$$p_{N_2\,(\text{final})} = \frac{n_{N_2} RT}{2V} = \tfrac{1}{2} \text{ atm},$$

$$p_{\text{total, final}} = p_{H_2} + p_{N_2} = \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} = 1 \text{ atm}.$$

Obsérvese que la presión total en el recipiente no cambia al quitar la separación.

Es posible medir directamente la presión parcial de cualquier gas en una mezcla si hay una membrana permeable sólo a ese gas; por ejemplo, el paladio es permeable al hidrógeno y ciertos tipos de vidrio son permeables al helio. El hecho de que hasta nuestros días se conozcan sólo unas pocas de tales membranas no destruye la realidad física del concepto de la presión parcial. Más tarde se demostrará que en equilibrios químicos que comprenden gases y en equilibrios físicos tales como la solubilidad de gases en líquidos y sólidos, las presiones parciales de los gases en la mezcla son las que tienen un papel importante. (Confirmación adicional del contenido físico del concepto.)

2.9 LEY DE LA DISTRIBUCION BAROMETRICA

En la exposición anterior sobre el comportamiento de los gases ideales se supuso tácitamente que la presión del gas tiene el mismo valor en cualquier punto del recipiente. En rigor, esta suposición es correcta sólo ante la ausencia de campos de fuerza. Debido a que todas las mediciones se hacen en sistemas de laboratorio sometidos a la acción de la gravedad, es importante conocer qué efecto produce la influencia de este campo. Se puede decir que, para sistemas gaseosos de tamaño ordinario, la influencia de la gravedad es tan insignificante que pasa desapercibida aun con métodos experimentales altamente refinados. Para un fluido de alta densidad, como un líquido, el efecto es más pronunciado y la presión será diferente para diferentes posiciones verticales en un recipiente.

Una columna de fluido (Fig. 2.10) con una sección transversal A, y a una temperatura uniforme T, está sujeta a un campo gravitacional que actúa hacia abajo para dar a una partícula una aceleración g. La coordenada vertical z se mide hacia arriba a partir del nivel de referencia donde $z = 0$. La presión a cualquier altura z en la columna está determinada por la masa total m del fluido por encima de esa altura. La fuerza hacia abajo sobre esta masa es mg; esta fuerza dividida por el área es la presión a la altura z:

$$p = \frac{mg}{A}. \tag{2.33}$$

Sea la presión a la altura $z + dz$, $p + dp$; entonces

$$p + dp = \frac{m'g}{A},$$

donde m' es la masa del fluido por encima de la altura $z + dz$. Pero

$$m' + dm = m \quad \text{o} \quad m' = m - dm,$$

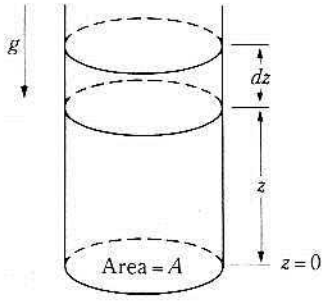


Fig. 2.10 Columna de fluido en un campo gravitacional.

si dm es la masa del fluido en la porción entre z y $z + dz$. Por tanto,

$$p + dp = \frac{(m - dm)g}{A} = \frac{mg}{A} - \frac{g\,dm}{A}.$$

Con la ecuación (2.33), esta última se convierte en

$$dp = -\frac{g\,dm}{A}.$$

Si ρ es la densidad del fluido, entonces $dm = \rho A\,dz$; utilizando esto en la expresión para dp, tenemos

$$dp = -\rho g\,dz. \tag{2.34}$$

La ecuación diferencial [Ec. (2.35)] relaciona el cambio en la presión, dp, con la densidad del fluido, la aceleración gravitacional y el incremento en la altura dz. El signo negativo quiere decir que si la altura aumenta (dz es $+$) la presión del fluido disminuirá (dp es $-$). El efecto del cambio en la altura sobre la presión es proporcional a la densidad del fluido; por tanto, es importante en los líquidos y despreciable en los gases.

Si la densidad de un fluido es independiente de la presión, como en el caso de los líquidos, entonces la ecuación (2.34) puede integrarse de inmediato. Debido a que ρ y g son constantes, salen de la integral y obtenemos

$$\int_{p_0}^{p} dp = -\rho g \int_0^z dz,$$

que, una vez integrada, da

$$p - p_0 = -\rho g z, \tag{2.35}$$

donde p_0 es la presión en el fondo de la columna, y p es la presión a la altura z por encima del fondo de la columna. La ecuación (2.35) es la ecuación usual para la presión hidrostática en un líquido.

Para aplicar la ecuación (2.34) a un gas debe aceptarse que la densidad del gas es una función de la presión. Si el gas es ideal, tendremos entonces, a partir de la ecuación (2.20), $\rho = Mp/RT$. Aplicando esto a la ecuación (2.34), tenemos

$$dp = -\frac{Mgp\,dz}{RT}.$$

Separando variables, da

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg\,dz}{RT}, \tag{2.36}$$

e integrando, obtenemos

$$\ln p = -\frac{Mgz}{RT} + C. \tag{2.37}$$

La constante de la integración C se evalúa en función de la presión a nivel del suelo; cuando $z = 0$, $p = p_0$. Empleando estos valores en la ecuación (2.37), encontramos que $\ln p_0 = C$. Sustituyendo C por este valor y reordenando la ecuación (2.37) se reduce a

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{Mgz}{RT} \tag{2.38}$$

o

$$p = p_0 e^{-Mgz/RT}. \tag{2.39}$$

Como la densidad es proporcional a la presión y el número de moles por metro cúbico es proporcional a la presión, la ecuación (2.39) puede expresarse en otras dos formas equivalentes:

$$\rho = \rho_0 e^{-Mgz/RT} \qquad \text{o} \qquad \tilde{c} = \tilde{c}_0 e^{-Mgz/RT}, \tag{2.40}$$

donde ρ y ρ_0 son las densidades y $\tilde{c}$ y $\tilde{c}_0$ son las concentraciones en mol/m^3 en z y al nivel inferior. Cualquiera de las ecuaciones (2.39) o (2.40) se denomina ley de distribución barométrica o ley de distribución gravitacional. La ecuación es una ley de distribución, ya que describe la distribución del gas en la columna. La ecuación (2.39) relaciona la presión a cualquier altura z con la altura, la temperatura de la columna, el peso molecular del gas y la aceleración producida por el campo gravitacional. La figura 2.11 muestra una gráfica de p/p_0 contra z para nitrógeno a tres temperaturas, según la ecuación (2.39). La figura 2.11 muestra que a mayores temperaturas, la distribución es más uniforme que a temperaturas más bajas. Cuanto mayor sea la temperatura, menos pronunciada será la variación de la presión con relación a la altura; si la temperatura fuese infinita, la presión sería la misma en cualquier punto de la columna.

Es aconsejable observar más detenidamente este tipo exponencial de ley de distribución, ya que se presenta con tanta frecuencia en física y en fisicoquímica en una forma más general como la *distribución de Boltzmann*. La ecuación (2.36) es muy informativa para el estudio de la distribución exponencial; ésta puede escribirse como

$$\frac{-dp}{p} = \frac{Mg\,dz}{RT}, \tag{2.41}$$

lo cual significa que la disminución relativa* en la presión, $-dp/p$, es una constante, Mg/RT, multiplicada por el aumento en la altura, dz. Se concluye que esta disminución

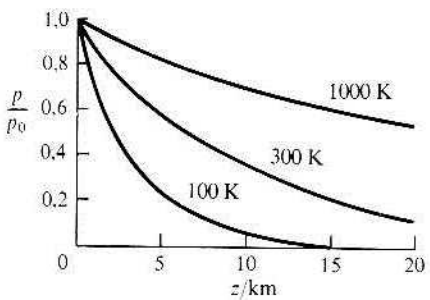


Fig. 2.11 Representación de p/p_0 *versus* z para nitrógeno.

* Debido a que dp es un aumento, $-dp$ es una disminución.

relativa es la misma en todas las posiciones de la columna; por tanto, no es importante dónde se elija el origen de z. Por ejemplo, supongamos que para cierto gas la presión a nivel del suelo es 1 atm y la distribución muestra que la presión disminuye a $\frac{1}{2}$ atm a una altura de 10 km. Por tanto, para el mismo gas, la presión a una altura $z + 10$ km es la mitad del valor de la presión a la altura z. Así, a cualquier altura, la presión del gas es la mitad del valor que tiene a una altura de 10 km por debajo. Este aspecto de la distribución se destaca en la figura 2.12.

El argumento no depende de la elección de una mitad como valor relativo. Supongamos que para cualquier gas la presión a una altura de 6,3 km es 0,88 de su valor a nivel del suelo. Entonces, en otro intervalo de 6,3 km, la presión disminuirá nuevamente en el factor 0,88. La presión a 2(6,3) = 12,6 km será (0,88)(0,88) = 0,774 del valor a nivel del suelo (véase Problema 2.33).

Otro aspecto a destacar con relación a la ecuación (2.41) es que la disminución relativa en la presión es proporcional a Mg/RT. Por tanto, para cualquier gas particular, la disminución relativa es menor a temperaturas más altas (véase Fig. 2.11). A una temperatura especificada la disminución relativa es mayor para un gas de peso molecular alto que para otro de peso molecular bajo.

Para una mezcla de gases en un campo gravitacional, puede demostrarse que cada uno de los gases obedece la ley de distribución independientemente de los otros. Para cada gas,

$$p_i = p_{i0} e^{-M_i g z/RT}, \tag{2.42}$$

donde p_i es la presión del i-ésimo gas de la mezcla a la altura z, p_{i0} es la presión parcial del gas a nivel del suelo y M_i es la masa molar del gas. La consecuencia interesante de esta ley es que las presiones parciales de gases muy ligeros disminuyen menos rápidamente con la altura que la de los gases más pesados. Así, en la atmósfera terrestre, el porcentaje de composición a alturas muy grandes es completamente diferente que a nivel del suelo. A una altura de 100 km, los gases ligeros tales como el helio y el neón forman un mayor porcentaje de la atmósfera que a nivel del suelo.

Podemos estimar la composición atmosférica a diferentes altitudes utilizando la ecuación (2.42). Aun cuando la atmósfera no es isotérmica y no está en equilibrio, estas estimaciones no son malas.

■ **EJEMPLO 2.3** La presión parcial del argón en la atmósfera es 0,0093 atm. ¿Cuál es la presión del argón a 50 km si la temperatura es de 20 °C? $g = 9{,}807$ m/s^2.

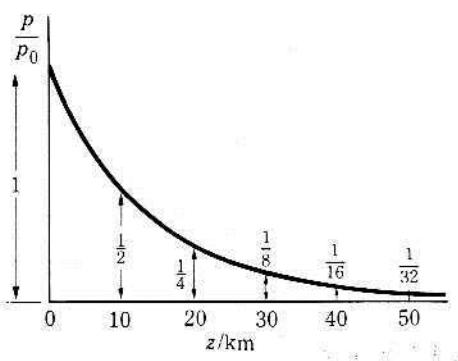


Fig. 2.12 Disminución relativa constante de la presión con incrementos iguales en la altura.

En SI, $M_{Ar} = 0{,}0399$ kg/mol y $z = 50$ km $= 5 \times 10^4$ m. Entonces

$$\frac{Mgz}{RT} = \frac{(0{,}039 \text{ kg/mol})(9{,}807 \text{ m/s}^2)(5 \times 10^4 \text{ m})}{(8{,}314 \text{ J/K mol})(293 \text{ K})} = 8{,}03.$$

y

$$p = p_0 e^{-Mgz/RT} = 0{,}0093 \text{ atm } e^{-8.03} = 3{,}0 \times 10^{-6} \text{ atm.}$$

*2.9.1 Distribución de partículas en una solución coloidal

La ley de distribución en la ecuación (2.40) no se aplica solamente a gases sino que también describe la dependencia de la concentración de partículas coloidales o partículas poliméricas suspendidas en solución líquida en su posición en la solución. El número total de moles de sustancia en el elemento de volumen entre z_1 y z_2 está dado por dn:

$$dn = \tilde{c}\, dV = \tilde{c}A\, dz. \tag{2.43}$$

Para obtener el número total de moles, $n(z_1, z_2)$, entre dos posiciones cualesquiera, z_1 y z_2, en la columna, integramos la ecuación (2.43) entre estas posiciones:

$$n(z_1, z_2) = \int_{z_1}^{z_2} dn = \int_{z_1}^{z_2} \tilde{c}A\, dz. \tag{2.44}$$

El volumen encerrado entre z_1 y z_2 es

$$V(z_1, z_2) = \int_{z_1}^{z_2} A\, dz.$$

La concentración promedio, $\langle \tilde{c} \rangle$, en la capa es

$$\langle \tilde{c} \rangle = \frac{n(z_1, z_2)}{V(z_1, z_2)} = \frac{\displaystyle\int_{z_1}^{z_2} \tilde{c}A\, dz}{\displaystyle\int_{z_1}^{z_2} A\, dz}. \tag{2.45}$$

Si la columna es uniforme en su sección transversal, entonces el área A es constante y obtenemos

$$\langle \tilde{c} \rangle = \frac{\displaystyle\int_{z_1}^{z_2} \tilde{c}\, dz}{z_2 - z_1}. \tag{2.46}$$

Utilizamos $\tilde{c}$ como una función de z a partir de la ecuación (2.40) para evaluar la integral. De esta forma podemos relacionar la concentración de cualquier parte del recipiente con el número total de moles. Ya que la distribución de moléculas poliméricas en una solución está determinada por la masa molar del polímero, la diferencia en concentración entre el fondo y la parte superior de la solución puede usarse para medir la masa molar del polímero.

0312517

■ **EJEMPLO 2.4** Considérese una columna de aire a 20 °C en el campo gravitacional terrestre. ¿Qué fracción de nitrógeno presente en la atmósfera se encuentra por debajo de una altitud de 20 km?

El número de moles de gas por debajo de la altura z está dado por la ecuación (2.44):

$$n(0, z) = \int_0^z dn = \int_0^z \tilde{c}A\, dz = A\tilde{c}_0 \int_0^z e^{-Mgz/RT}\, dz = A\tilde{c}_0 \frac{RT}{Mg}(1 - e^{-Mgz/RT}).$$

El número total de moles es

$$n(0, \infty) = \int_0^\infty dn = A\tilde{c}_0 \frac{RT}{Mg} \lim_{z\to\infty} (1 - e^{-Mgz/RT}) = A\tilde{c}_0 \frac{RT}{Mg}.$$

La fracción por debajo de z es $n(0, z)/n(0, \infty) = 1 - e^{-Mgz/RT}$. Para nuestro caso, ya que para el nitrógeno $M = 0{,}0280$ kg/mol, $z = 2 \times 10^4$ m y $T = 293$ K,

$$\frac{Mgz}{RT} = \frac{(0{,}0280 \text{ kg/mol})(9{,}807 \text{ m/s}^2)(2 \times 10^4 \text{ m})}{(8{,}314 \text{ J/K mol})(293 \text{ K})} = 2{,}25;$$

entonces,

$$\frac{n(0, 20 \text{ km})}{n(0, \infty)} = 1 - e^{-2.25} = 1 - 0{,}10 = 0{,}90.$$

PREGUNTAS

2.1 ¿Por qué son insuficientes los cuatro valores de las propiedades masa, volumen, temperatura y presión para describir el estado de un gas *fuera* de *equilibrio;* por ejemplo, un gas turbulento?

2.2 ¿Hubiera podido identificarse a n en la ley del gas ideal como el número de moles sin la hipótesis de Avogadro?

2.3 De acuerdo a la ley de Dalton, ¿a qué se debe la mayor parte de la presión de la atmósfera (esto es, del aire)?

2.4 ¿Por qué no caen simplemente a la Tierra todas las moléculas de gas en la atmósfera?

2.5 La fuerza sobre un ion de carga negativa $-q$ en un campo eléctrico constante E en la dirección z es $F = -qE$. Por analogía con el caso gravitacional, ¿cuál es la distribución espacial de tales iones inmersos en una columna de gas y sujetos a un campo vertical constante E? (Ignórese el efecto de la gravedad sobre los iones y sobre el gas.)

PROBLEMAS

Factores de conversión:

Volumen: 1 l = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3 (todos son exactos).

Presión: 1 atm = 760 Torr = $1{,}01325 \times 10^5$ Pa (todos son exactos).

2.1 Cinco gramos de etano se encuentran dentro de un frasco sellado de 1 dm^3 de capacidad. El frasco es tan débil que se romperá si la presión sobrepasa 1 MPa. ¿A qué temperatura alcanzará la presión del gas el valor de rotura?

2.2 Un gran cilindro para almacenar gases comprimidos tiene un volumen aproximado de 0,050 m^3. Si el gas se almacena a una presión de 15 MPa a 300 K, ¿cuántos moles del gas contiene el cilindro? ¿Cuál sería la masa del oxígeno en un cilindro de esta naturaleza?

2.3 En el sistema ilustrado en la figura 2.13 se halla contenido helio a 30,2 °C. La cubeta niveladora *L* puede levantarse para llenar la cubeta inferior con mercurio y forzar la entrada del gas a la parte superior del dispositivo. El volumen de la cubeta 1 hasta la marca *b* es de 100,5 cm^3 y el de la cubeta 2 entre las marcas *a* y *b* es de 110,0 cm^3. La presión ejercida por el helio se mide por la diferencia entre los niveles del mercurio en el dispositivo y en el brazo evacuado del manómetro. Cuando el nivel del mercurio está en *a*, la presión es 20,14 mm. La densidad del mercurio a 30,2 °C es 13,5212 g/cm^3 y la aceleración de la gravedad es 9,80665 m/s^2 ¿Cuál es la masa de helio en el recipiente?

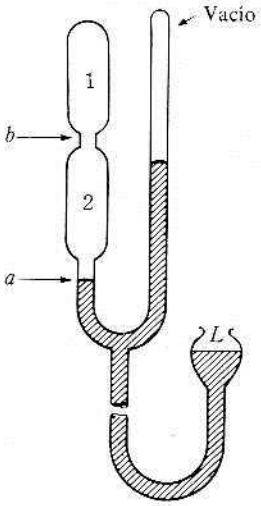


Figura 2.13

2.4 Se emplea el mismo tipo de aparato usado en el problema 2.3. En este caso no se conoce el volumen v_1; el volumen en el matraz 2, v_2, es 110,0 cm^3. Cuando el nivel del mercurio está en *a*, la presión es 15,42 mm. Cuando el nivel del mercurio se eleva a *b*, la diferencia de niveles es 27,35 mm. La temperatura es 30,2 °C. Utilícense los valores de densidad del mercurio y *g* dados en el problema 2.3.

a) ¿Cuál es la masa del helio en el sistema?

b) ¿Cuál es el volumen del matraz 1?

2.5 Supóngase que al establecer las escalas de masas atómicas, las condiciones estándar escogidas han sido $p_0 = 1$ atm, $V_0 = 0{,}03$ m^3 (exactamente) y $T_0 = 300$ K (exactamente). Calcúlense la «constante de los gases», la «constante de Avogadro» y las masas de un «mol» de átomos de hidrógeno y de oxígeno.

2.6 El coeficiente de expansión térmica α está definido por $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$. Aplicando la ecuación de estado, calcúlese el valor de α para un gas ideal.

2.7 El coeficiente de compresibilidad κ está definido por $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$. Calcúlese el valor de κ para un gas ideal.

2.8 Exprésese la derivada $(\partial p/\partial T)_v$ de un gas ideal en función de α y κ.

2.9 Considérese una mezcla de gases en un frasco de 2 dm^3 a 27 °C. Para cada mezcla calcúlense la presión parcial de cada gas, la presión total y la composición de la muestra en porcentaje molar. Compárense los resultados de los cuatro cálculos.

a) 1 g de H_2 y 1 g de O_2 b) 1 g de N_2 y 1 g de O_2

c) 1 g de CH_4 y 1 g de NH_3 d) 1 g de H_2 y 1 g de Cl_2

2.10 Se toma una muestra de aire sobre agua a 20 °C. En el equilibrio, la presión total del aire húmedo es 1 atm. La presión de vapor de equilibrio del agua a 20 °C es 17,54 Torr; la composición del aire seco, en tanto por ciento en mol, es 78 de N_2, 21 de O_2 y 1 de Ar.

a) Calcúlense las presiones parciales del nitrógeno, oxígeno y argón en la mezcla húmeda.
b) Calcúlense las fracciones mol de nitrógeno, oxígeno, argón y agua en la mezcla húmeda.

2.11 Considérese una muestra de 20 l de aire húmedo a 60 °C bajo una presión total de 1 atm en la que la presión parcial del vapor de agua es 0,120 atm. Supóngase la composición del aire seco dada en el problema 2.10.

a) ¿Cuáles son los porcentajes en mol de cada uno de los gases en la muestra?
b) El porcentaje de humedad relativa se define como $\%\ \text{H.R.} = 100\, p_w/p_{w_0}$, donde p_w es la presión parcial en la muestra y p_{w_0} es la presión de vapor de equilibrio del agua a la temperatura en cuestión. A 60 °C, $p_{w_0} = 0{,}197$ atm. ¿Qué volumen debe ocupar la mezcla a 60 °C si la humedad relativa ha de ser del 100 %?
c) ¿Qué fracción del agua se condensará si la presión total de la mezcla aumenta isotérmicamente hasta 200 atm?

2.12 Un recipiente contiene agua líquida en equilibrio con vapor de agua a 30 °C. La presión de vapor de equilibrio del agua a 30 °C es 31,82 Torr. Si el volumen del recipiente aumenta, cierta cantidad del agua líquida se evapora para mantener la presión de equilibrio. Hay 0,90 g de agua presentes. ¿Cuál debe ser el volumen del recipiente si se ha de evaporar todo el líquido? (El volumen del agua líquida puede ignorarse.)

2.13 La presión total de una mezcla de oxígeno e hidrógeno es 1,00 atm. La mezcla se incendia y el agua formada se separa. El gas restante es hidrógeno puro y ejerce una presión de 0,40 atm cuando se mide bajo las mismas condiciones de T y V que la mezcla original. ¿Cuál era la composición original de la mezcla (en % en mol)?

2.14 Una mezcla de nitrógeno y vapor de agua se introduce en un frasco que contiene un agente secante sólido. Inmediatamente después de la introducción, la presión en el frasco es de 760 Torr. Después de varias horas, la presión alcanza el valor estacionario de 745 Torr.

a) Calcúlese la composición, en porcentaje en mol, de la mezcla original.
b) Si el experimento se realiza a 20 °C y el peso del agente secante aumenta en 0,150 g, ¿cuál es el volumen del frasco? (El volumen ocupado por el agente secante puede ignorarse.)

2.15 Se analiza una mezcla de oxígeno e hidrógeno pasándola por óxido de cobre caliente y a través de un tubo de secado. El hidrógeno reduce el CuO según la ecuación:

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O.$$

El oxígeno reoxida el cobre formado:

$$Cu + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CuO.$$

100,0 cm^3 de la mezcla metidos a 25 °C y 750 Torr producen 84,5 cm^3 de oxígeno seco, medidos a una temperatura de 25 °C y 750 Torr después de su paso por CuO y el agente secante. ¿Cuál es la composición original de la mezcla?

2.16 Una muestra de etano, C_2H_6, se quema en un volumen de aire tal, que contiene el doble del oxígeno necesario para quemar completamente el C_2H_6 y producir CO_2 y H_2O. Después de que el etano se quema completamente, ¿cuál es la composición (en fracción mol) de la mezcla gaseosa? Supóngase que toda el agua presente está en fase vapor y que el aire es 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno y 1% de argón.

2.17 Una mezcla de gases está compuesta de etano y butano. Se llena un matraz de 200,0 cm^3 de capacidad con el gas a una presión de 100,0 kPa a 20,0 °C. Si el peso del gas en el matraz es 0,3846 g, ¿cuál es el porcentaje en mol del butano en la mezcla?

2.18 Un matraz de 138,2 ml de volumen contiene 0,6946 g de gas a 756,2 Torr y 100,0 °C. ¿Cuál es la masa molar del gas?

2.19 Considérese una columna isotérmica de un gas ideal a 25 °C. ¿Cuál debe ser la masa molar de este gas si la presión es 0,80 de su valor al nivel del suelo a a) 10 km, b) 1 km, y c) 1 m. d) ¿Qué tipo de moléculas tiene la masa molar de la magnitud en c)?

2.20 Suponiendo que el aire tiene una masa molar media de 28,9 g/mol, y que la atmósfera es isotérmica a 25 °C, calcúlese la presión barométrica en Denver, que está a 1600 m sobre el nivel del mar; calcúlese la presión barométrica en la cima del monte Evans, a 4348 m sobre el nivel del mar. La presión al nivel del mar puede tomarse como 760 Torr.

2.21 Considérese un «gas ideal de papas» que tiene las siguientes propiedades: obedece la ley del gas ideal y las partículas individuales pesan 100 g, pero no ocupan volumen (es decir, son masas puntuales).

a) A 25 °C, calcúlese la altura a la cual el número de papas por centímetro cúbico disminuye hasta una millonésima parte de su valor a nivel del suelo.

b) Sabiendo que las papas reales ocupan volumen, ¿hay alguna correlación entre el resultado del cálculo en a) y la distribución espacial observada de las papas en una bolsa de papel?

2.22 Considérese la presión a una altura de 10 km en una columna de aire, $M = 0{,}0289$ kg/mol. Si la presión al nivel del suelo permanece a 1 atm, pero la temperatura cambia de 300 K a 320 K, ¿cuál sería el cambio de presión a la altura de 10 km?

2.23 A 300 K, una mezcla de gases en un campo gravitacional ejerce una presión total de 1,00 atm y consta de 0,600 de fracción mol de nitrógeno, $M = 0{,}0280$ kg/mol; el resto es dióxido de carbono, $M = 0{,}0440$ kg/mol.

a) Calcúlense las presiones parciales de N_2 y CO_2, la presión total, y la fracción mol de N_2 en la mezcla a una altitud de 50 km.

b) Calcúlese el número de moles de nitrógeno a una altura entre 0 y 50 km en una columna cuyo área de sección transversal es 5 m^2.

2.24 La composición aproximada de la atmósfera a nivel del mar está dada en la siguiente tabla.

Gas	Porcentaje en mol	Gas	Porcentaje en mol
Nitrógeno	78,09	Helio	0,0005
Oxígeno	20,93	Criptón	0,0001
Argón	0,93	Hidrógeno	5×10^{-5}
Dióxido de carbono	0,03	Xenón	8×10^{-6}
Neón	0,0018	Ozono	5×10^{-5}

Con permiso de la *Scientific Encyclopedia*, 3.ª ed. D. Van Nostrand, Nueva York, 1958, pág. 34.

Despreciando los cuatro últimos componentes, calcúlense las presiones parciales del resto, la presión total y la composición de la atmósfera, en tanto por ciento en mol, a alturas de 50 y 100 km ($t = 25$ °C).

2.25 Una solución de un polímero, $M = 200$ kg/mol, a 27 °C, llena un recipiente hasta una profundidad de 10 cm. Si la concentración de la solución de polímero en el fondo de la solución es c_0, ¿cuál es la concentración en la parte superior de la solución?

2.26 A 300 K considérese una solución coloidal, $M = 150$ kg/mol, en un campo gravitacional. Si la concentración del coloide es 0,00080 mol/l en la parte superior de la solución, y 0,0010 mol/l en el fondo:

a) ¿Cuál es la profundidad de la solución?
b) Calcúlese la concentración promedio del coloide en los 0,10 m más bajos de la solución.
c) Calcúlese el número de moles en los 10 cm más bajos de la solución, si el área de la sección transversal del recipiente es 20 cm^2.

2.27 Una solución polimérica tiene una concentración promedio, $\langle \tilde{c} \rangle = 0{,}100$ mol/m^3, y una masa molar promedio de 20,0 kg/mol. A 25 °C, la solución llena un cilindro de 50 cm de altura. ¿Cuáles son las concentraciones del polímero en la parte superior y en el fondo del cilindro?

2.28 A 300 K, una solución polimérica llena un cilindro hasta una profundidad de 0,20 m; el área de la sección transversal es 20 cm^2.

a) Si la concentración en la parte superior de la solución es el 95 % de la del fondo, ¿cuál es la masa molar del polímero?
b) Calcúlese la masa total del polímero en el recipiente, si $\tilde{c}_0 = 0{,}25$ mol/m^3.
c) Calcúlese la concentración promedio del polímero en la solución.

2.29 Un globo de 10 000 m^3 de capacidad se llena con helio a 20 °C y a 1 atm de presión. Si el globo se carga con un 80 % de la carga que puede levantar a nivel del suelo, ¿a qué altura alcanzará el estado de reposo? Supóngase que el volumen del globo es constante, la atmósfera isotérmica, 20 °C, la masa molar del aire, 28,9 g/mol y la presión a nivel del suelo, 1 atm. La masa del globo es $1{,}3 \times 10^6$ g.

2.30 Al morir Julio César, su última exhalación tenía un volumen de unos 500 cm^3. El aire expulsado tenía 1 % en mol de argón. Supóngase que la temperatura era de 300 K y que la presión a nivel del suelo era 1 atm. Supóngase que la temperatura y la presión son uniformes sobre la superficie y aún tienen esos valores. Si las moléculas de argón de César han permanecido todas en la atmósfera y se han mezclado completamente a través de ella, ¿cuántas inhalaciones de 500 cm^3 cada una debemos realizar en promedio para inhalar una de las moléculas de argón de César? El radio medio de la Tierra es $6{,}37 \times 10^6$ m.

2.31 Mostrar que $x_i = (y_i/M_i)/[(y_1/M_1) + (y_2/M_2) + \cdots]$, en la que x_i, y_i y M_i son la fracción mol, el porcentaje en peso y la masa molar del componente i, respectivamente.

2.32 Exprésense las presiones parciales en una mezcla de gases a) en función de las concentraciones volumétricas $\tilde{c}_i$, y b) en función de las razones mol r_i.

2.33 Si a una altura Z dada la presión de un gas es p_z y que a $z = 0$ es p_0, demuéstrese que a cualquier altura z, $p = p_0 f^{z/Z}$, donde $f = p_z/p_0$.

2.34 Considérese un gas ideal con una masa molar fija y a una temperatura específica en un campo gravitacional. Si a 5,0 km de altura la presión es 0,90 de su valor al nivel del suelo, ¿qué fracción del valor al nivel del suelo se tendrá a 10 km? ¿A 15 km?

2.35 a) Demuéstrese que si calculamos el número total de moléculas de un gas en la atmósfera aplicando la fórmula barométrica, obtendríamos el mismo resultado que si suponemos que el gas tiene la presión del nivel del suelo hasta una altura $z = RT/Mg$ y que la presión es cero por encima de ese nivel.

b) Demuéstrese que la masa total de la atmósfera terrestre está dada por Ap_0/g, donde p_0 es la presión total a nivel del suelo y A es el área de la superficie terrestre. Nótese que este resultado no depende de la composición de la atmósfera. (Resuélvase este problema calculando primero la masa de cada constituyente, fracción mol = x_i, masa molar = M_i, y sumando. Luego, examinando el resultado, resuélvase de la manera más fácil.)

c) Si el radio medio de la Tierra es $6{,}37 \times 10^6$ m, y $p_0 = 1$ atm, calcúlese la masa de la atmósfera.

2.36 Puesto que los gases atmosféricos se distribuyen de forma diferente según sus masas molares, el porcentaje *promedio* de cada gas es diferente del porcentaje a nivel del suelo. Los valores, x_i^0, de las fracciones mol a nivel del suelo se suministran a continuación.

a) Dedúzcase una relación entre la fracción mol promedio del gas en la atmósfera y las fracciones mol a nivel del suelo.

b) Si las fracciones mol de N_2, O_2 y Ar a nivel del suelo son 0,78, 0,21 y 0,01, respectivamente, calcúlense las fracciones mol promedio de N_2, O_2 y Ar en la atmósfera.

c) Demuéstrese que la *fracción de masa promedio* de cualquier gas en la atmósfera es igual a su *fracción mol a nivel del suelo.*

2.37 Considérese una columna de gas en un campo gravitacional. Calcúlese la altura Z determinada por la condición de que la mitad de la masa de la columna está situada por debajo de Z.

2.38 Para la disociación $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, la constante de equilibrio a 25 °C es $K = 0{,}115$; ésta está relacionada con el grado de disociación α y la presión en atm por $K = 4\alpha^2 p/(1 - \alpha^2)$. Si n es el número de moles de N_2O_4 que estarían presentes si no ocurriera ninguna disociación, calcúlese V/n a $p = 2$ atm, 1 atm y 0,5 atm, suponiendo que la mezcla de equilibrio se comporta idealmente. Compárense los resultados con los volúmenes si no ocurre la disociación.

2.39 Para la mezcla descrita en el problema 2.38, muéstrese que a medida que p se aproxima a cero, el factor de compresibilidad $Z = pV/nRT$ se aproxima a 2 en lugar de al valor usual de la unidad. ¿Por qué sucede esto?

3

Gases reales

3.1 DESVIACIONES DEL COMPORTAMIENTO IDEAL

Ya que la ley del gas ideal no representa en forma precisa el comportamiento de gases reales, intentaremos ahora formular ecuaciones de estado para gases más realistas, y exploraremos las implicaciones de estas ecuaciones.

Si las mediciones de presión, volumen molar y temperatura de un gas no confirman la relación $p\bar{V} = RT$, dentro de la precisión de las mediciones, se dice que el gas se desvía de la idealidad o que exhibe un comportamiento no ideal. Para exponer con claridad las desviaciones, la razón entre el volumen molar observado $\bar{V}$ y el volumen molar ideal $\bar{V}_{id}(= RT/p)$ se representa gráficamente como una función de la presión a temperatura constante. Esta relación se denomina *factor de compresibilidad* Z. Por tanto,

$$Z \equiv \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{id}} = \frac{p\bar{V}}{RT}. \tag{3.1}$$

Para el gas ideal, $Z = 1$ y es independiente de la temperatura y de la presión. Para gases reales, $Z = Z(T, p)$, una función tanto de la temperatura como de la presión.

La figura 3.1 muestra una gráfica de Z como una función de la presión a 0 °C para el nitrógeno, el hidrógeno y el gas ideal. Para el hidrógeno, Z es mayor que la unidad (el valor ideal) a todas las presiones. Para el nitrógeno, Z es menor que la unidad en la región inferior del intervalo de presión, pero mayor que la unidad a presiones muy altas. Nótese que el intervalo de presión en la figura 3.1 es muy grande; cerca de una atmósfera, ambos gases se comportan casi idealmente. Nótese también que la escala vertical en la figura 3.1 es mucho más amplia comparada con la de la figura 3.2.

La figura 3.2 muestra una gráfica de Z contra p para varios gases a 0 °C. Obsérvese que, para aquellos gases que se licuan fácilmente, Z cae rápidamente por debajo de la línea ideal en la región de bajas presiones.

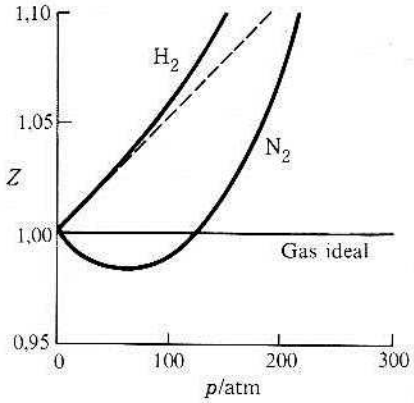


Fig. 3.1 Representación de Z *versus* p para H_2, N_2 y el gas ideal a 0 °C.

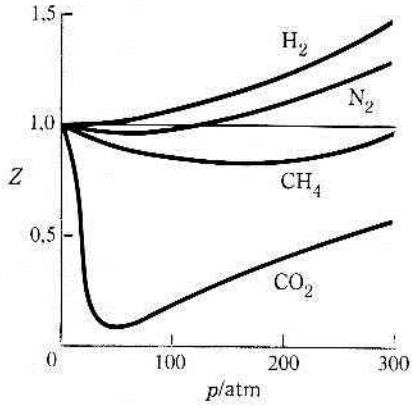


Fig. 3.2 Representación de Z *versus* p para varios gases a 0 °C.

3.2 MODIFICACION DE LA ECUACION DEL GAS IDEAL; ECUACION DE VAN DER WAALS

¿Cómo puede modificarse la ley del gas ideal para obtener una ecuación que represente los datos experimentales con mayor precisión? Empecemos por superar un defecto evidente en la ley del gas ideal, es decir, la predicción de que bajo cualquier presión finita el volumen del gas es cero a la temperatura del cero absoluto: $\bar{V} = RT/p$. Al enfriar, los gases reales se licuan y finalmente se solidifican; después de la licuación el volumen no cambia apreciablemente. Podemos estructurar una nueva ecuación de modo que pronostique un volumen finito positivo para el gas de 0 K, añadiendo una constante positiva b al volumen ideal:

$$\frac{p}{RT}\cdot\bar{V} = \left(b + \frac{RT}{p}\right)\frac{p}{RT} \qquad (3.2)$$

De acuerdo con la ecuación (3.2), el volumen molar a 0 K es b y esperamos que b sea aproximadamente comparable al volumen molar del líquido o sólido.

La ecuación (3.2) predice también que a medida que la presión se hace infinita, el volumen molar se aproxima al valor límite b. Esta predicción concuerda mejor con la experiencia que la ley del gas ideal, la cual considera que el volumen molar se aproxima a cero a presiones muy altas.

Ahora es interesante analizar lo bien que la ecuación (3.2) predice las curvas de las figuras 3.1 y 3.2. Como por definición $Z = p\bar{V}/RT$, la multiplicación de la ecuación (3.2) por p/RT da

$$Z = 1 + \frac{bp}{RT} \qquad (3.3)$$

Como la ecuación (3.3) exige que Z sea una función lineal de la presión con una pendiente positiva b/RT, no puede ajustarse a la curva para el nitrógeno en la figura 3.1, que parte del origen con una pendiente negativa. Sin embargo, la ecuación (3.3) puede representar el comportamiento del hidrógeno. En la figura 3.1, la línea discontinua es una

representación gráfica de la ecuación (3.3), cuyo origen se ha hecho coincidir con la curva para el hidrógeno. En la región de presiones bajas la línea discontinua representa muy bien los datos.

Podemos concluir por la ecuación (3.3) que la suposición de que las moléculas de un gas tienen tamaño finito es suficiente para explicar valores de Z mayores que la unidad. Aparentemente este efecto del tamaño es el factor dominante en las desviaciones de la idealidad en el hidrógeno a 0 °C. También está claro que algunos otros efectos tienen que producir desviaciones de la idealidad en gases como el metano y el nitrógeno, ya que el efecto del tamaño no puede explicar su comportamiento en el intervalo de las bajas presiones. Buscaremos este otro efecto.

Hemos visto que entre los peores transgresores en el hecho de tener valores de Z menores que la unidad están el metano y el dióxido de carbono, que se licuan con facilidad. Comenzamos así a sospechar que existe cierta conexión entre la facilidad para licuarse y el factor de compresibilidad, y a preguntarnos por qué se licua un gas. En primer lugar, debe suministrarse energía, el calor de vaporización, para que una molécula pase del estado líquido al de vapor. Esta energía es necesaria debido a las fuerzas de atracción que actúan entre la molécula y sus vecinos en el líquido. La fuerza de atracción es mayor si las moléculas están más cerca entre sí, como en un líquido, y muy débil si las moléculas están muy separadas, como en un gas. El problema consiste en encontrar una manera apropiada de modificar la ecuación de los gases para que tenga en cuenta esas débiles fuerzas de atracción.

La presión ejercida por un gas sobre las paredes de un recipiente actúa en dirección hacia afuera. Las fuerzas atractivas entre las moléculas tienden a reunirlas, disminuyendo así la embestida contra las paredes y reduciendo la presión por debajo de la ejercida por un gas ideal. Esta reducción en la presión debe ser proporcional a la fuerza de atracción entre las moléculas del gas.

Considérense dos pequeños elementos de volumen v_1 y v_2 en un recipiente de gas (Fig. 3.3). Supóngase que cada elemento de volumen contiene una molécula y que la fuerza de atracción entre los dos elementos de volumen es algún valor pequeño f. Si añadimos otra molécula a v_2, manteniendo una en v_1, la fuerza que actúa entre los dos elementos será $2f$; otra molécula en v_2 aumentaría la fuerza a $3f$, y así sucesivamente. Por tanto, la fuerza de atracción entre los dos elementos es proporcional a $\tilde{c}_2$, la concentración de moléculas en v_2. Si en cualquier momento el número de moléculas en v_2 se mantiene constante y se añaden moléculas a v_1, entonces la fuerza será doble, triple, etc. La fuerza es, por tanto, proporcional a $\tilde{c}_1$, la concentración de moléculas en v_1. De esta forma, la fuerza que actúa entre los dos elementos puede expresarse como: fuerza $\propto \tilde{c}_1\tilde{c}_2$. Como la concentración en un gas es la misma en cualquier parte, $\tilde{c}_1 = \tilde{c}_2 = \tilde{c}$, tendremos fuerza $\propto \tilde{c}^2$. Pero $\tilde{c} = n/V = 1/\bar{V}$; en consecuencia, fuerza $\propto 1/\bar{V}^2$.

Volvemos a escribir la ecuación (3.2) en la forma

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b}. \tag{3.4}$$

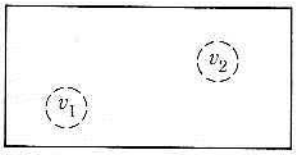


Fig. 3.3 Elementos de volumen en un gas.

Tabla 3.1
Constantes de van der Waals

Gas	a/Pa m^6 mol^{-2}	b/10^{-6} m^3 mol^{-1}
He	0,0340	0,0234
H_2	0,244	0,0266
O_2	1,36	0,0318
CO_2	3,61	0,0429
H_2O	5,72	0,0319
Hg	2,88	0,0055

Francis Weston Sears, *Introducción a la termodinámica, teoría cinética de los gases y mecánica estadística*. Editorial Reverté, Barcelona, 1959.

Debido a las fuerzas atractivas entre las moléculas, la presión es menor que la dada por la ecuación (3.4) en una cantidad proporcional a $1/V^2$, así se resta un término del segundo miembro de la ecuación, para obtener

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}, \tag{3.5}$$

donde a es una constante positiva aproximadamente proporcional a la energía de vaporización del líquido. Hay que destacar dos aspectos sobre la introducción del término a/V^2. Primero, las fuerzas que actúan en cualquier elemento de volumen en el interior del recipiente se anulan; sólo aquellos elementos de volumen cercanos a las paredes experimentan fuerzas no equilibradas que tienden a tirar de ellos hacia el centro. Por tanto, el efecto de las fuerzas de atracción se aprecia sólo en las paredes de la vasija. Segundo, la derivación supone un intervalo efectivo de acción de las fuerzas atractivas del orden de centímetros; de hecho, el intervalo de estas fuerzas es del orden de nanometros. En el capítulo 26 hacemos el desarrollo sin esta suposición y obtenemos el mismo resultado.

La ecuación (3.5) es la *ecuación de van der Waals*, propuesta por van der Waals, quien fue el primero en reconocer la influencia del tamaño molecular y de las fuerzas intermoleculares sobre la presión de un gas. Estas débiles fuerzas atractivas se conocen con el nombre de fuerzas de van der Waals. Las constantes de van der Waals a y b para algunos gases se dan en la tabla 3.1. La ecuación de van der Waals se expresa a menudo en las siguientes formas equivalentes, pero menos instructivas,

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \qquad \text{o} \qquad \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \tag{3.6}$$

donde se ha empleado $V = n\bar{V}$ en la segunda expresión.

3.3 IMPLICACIONES DE LA ECUACION DE VAN DER WAALS

La ecuación de van der Waals tiene en cuenta dos factores: primero, el efecto del tamaño molecular, ecuación (3.2)

$$p = \frac{RT}{(\bar{V} - b)}.$$

Como el denominador de la ecuación anterior es menor que el de la ecuación del gas ideal, el efecto del tamaño por sí mismo aumenta la presión por encima del valor ideal. Según esta ecuación, es el espacio vacío entre las moléculas, el volumen «libre», el que obedece la ley del gas ideal. Segundo, se toma en consideración el efecto de las fuerzas intermoleculares, ecuación (3.5),

$$p = \frac{RT}{\overline{V} - b} - \frac{a}{\overline{V}^2}.$$

El efecto de las fuerzas atractivas reduce por sí mismo la presión por debajo del valor ideal y se toma en cuenta al sustraer un término de la presión.

Para calcular Z para el gas de van der Waals, multiplicamos la ecuación (3.5) por V y dividimos por RT; esto da

$$Z = \frac{p\overline{V}}{RT} = \frac{\overline{V}}{\overline{V} - b} - \frac{a}{RT\overline{V}}.$$

El numerador y denominador del primer término del primer miembro se dividen por $\overline{V}$:

$$Z = \frac{1}{1 - b/\overline{V}} - \frac{a}{RT\overline{V}}.$$

A presiones bajas, $b/\overline{V}$ es pequeña comparada con la unidad; de aquí que el primer término del segundo miembro puede desarrollarse en una serie de potencias en $1/\overline{V}$ por división; por tanto, $1/(1 - b/V) = 1 + (b/\overline{V}) + (b/\overline{V})^2 + \cdots$. Empleando este resultado en la ecuación precedente para Z y agrupando términos, obtenemos

$$Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{\overline{V}} + \left(\frac{b}{\overline{V}}\right)^2 + \left(\frac{b}{\overline{V}}\right)^3 + \cdots, \tag{3.7}$$

que expresa Z como una función de la temperatura y del volumen molar. Sería preferible tener a Z como una función de la temperatura y la presión; sin embargo, esto supondría resolver la ecuación de van der Waals para $\overline{V}$ como función de T y p, y luego multiplicar el resultado por p/RT para obtener Z como función de T y p. Como la ecuación de van der Waals es cúbica en V, las soluciones son demasiado complicadas para ser particularmente informativas. Nos damos por satisfechos con una expresión aproximada para $Z(T, p)$ que obtenemos a partir de la ecuación (3.7), ya que cuando $p \to 0$, $(1/\overline{V}) \to 0$ y $Z = 1$. Este desarrollo para Z, corregido hasta el término en p^2, es

$$Z = 1 + \frac{1}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right)p + \frac{a}{(RT)^3}\left(2b - \frac{a}{RT}\right)p^2 + \cdots. \tag{3.8}$$

El coeficiente correcto para p podría obtenerse simplemente sustituyendo $1/\overline{V}$ por el valor ideal en la ecuación (3.7); sin embargo, esto daría valores incorrectos de los coeficientes para las presiones con altos exponentes. [Véase Sec. 3.3.1 para la derivación de la Ec. (3.8).]

La ecuación (3.8) muestra que los términos que producen el comportamiento no ideal se anulan no sólo a medida que la presión se aproxima a cero, sino también cuando la temperatura se aproxima a infinito. Por tanto, como una regla general, los gases reales se acercan a la idealidad cuando la presión es baja y la temperatura es alta.

El segundo término a la derecha de la ecuación (3.8) debe compararse con el segundo de la derecha de la ecuación (3.3), donde sólo se consideró el efecto del volumen molecular finito. La pendiente de la curva de Z contra p se obtiene diferenciando la ecuación (3.8), con relación a la presión, manteniendo constante la temperatura:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right) + \frac{2a}{(RT)^3}\left(2b - \frac{a}{RT}\right)p + \cdots.$$

A $p = 0$, todos los términos superiores desaparecen y esta derivada se reduce a

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right), \qquad p = 0, \tag{3.9}$$

donde la derivada es la *pendiente inicial* de la curva de Z contra p. Si $b > a/RT$, la pendiente es positiva; el efecto de tamaño caracteriza el comportamiento del gas. Por otra parte, si $b < a/RT$, entonces la pendiente inicial es negativa; el efecto de las fuerzas atractivas caracteriza el comportamiento del gas. Así, la ecuación de van der Waals, que comprende ambos efectos, tamaño y fuerzas intermoleculares, puede interpretar pendientes negativas o positivas de la curva Z contra p. Interpretando la figura 3.2, podemos decir que a 0 °C el efecto de las fuerzas de atracción domina los comportamientos del metano y el dióxido de carbono, mientras que el efecto del tamaño molecular domina el comportamiento del hidrógeno.

Habiendo examinado las curvas Z contra p para varios gases a una temperatura, dirijamos nuestra atención a las curvas Z contra p para un *solo* gas a diferentes temperaturas. La ecuación (3.9) muestra que si la temperatura es suficientemente baja, el término a/RT será mayor que b y la pendiente inicial de Z contra p será negativa. A medida que aumenta la temperatura, a/RT se hace cada vez más pequeño; a una temperatura suficientemente alta, a/RT se hace menor que b y la pendiente inicial de Z contra p será positiva. Finalmente, si la temperatura es extremadamente alta, la ecuación (3.9) muestra que la pendiente de Z contra p tiende a cero. Este comportamiento se indica en la figura 3.4.

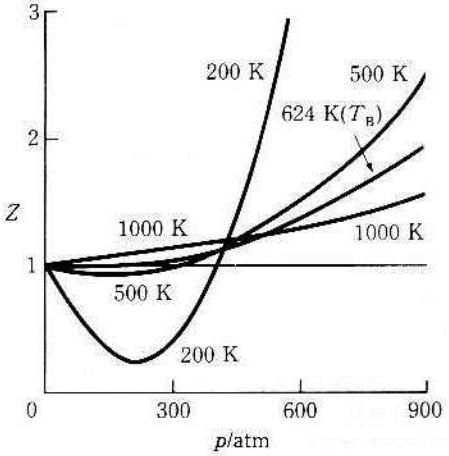


Fig. 3.4 Representación de Z *versus* p para metano a varias temperaturas (T_B = temperatura de Boyle).

A cierta temperatura intermedia T_B, temperatura de Boyle, la pendiente inicial tiene que ser cero. Esta condición está dada por la ecuación (3.9) cuando $b - a/RT_B = 0$. Esto da

$$T_B = \frac{a}{Rb}. \tag{3.10}$$

A la temperatura de Boyle, la curva Z contra p es tangente a la curva para el gas ideal a $p = 0$ y se eleva por encima de la misma sólo muy lentamente. En la ecuación (3.8), el segundo término se hace cero para T_B y los términos restantes son pequeños hasta que la presión toma valores muy altos. Por tanto, a la temperatura de Boyle, el gas real se comporta idealmente en un amplio intervalo de presiones, debido a que casi se compensan el efecto del tamaño molecular y el de las fuerzas intermoleculares. Esto se muestra también en la figura 3.4. En la tabla 3.2 se dan las temperaturas de Boyle para varios gases.

Partiendo de los datos en la tabla 3.2 se comprenden las curvas de la figura 3.2. Todas han sido trazadas a 0 °C. Por ejemplo, el hidrógeno está por encima de su temperatura de Boyle y, por tanto, siempre tiene valores de Z mayores que la unidad. Los otros gases están por debajo de su temperatura de Boyle, presentando así valores menores que la unidad para Z en el intervalo de bajas presiones.

La ecuación de van der Waals representa una mejora importante de la ley del gas porque da razones cualitativas de las desviaciones del comportamiento ideal. Sin embargo, este progreso se ha logrado con sacrificios considerables. La ley del gas no contiene nada que dependa del gas individual; la constante R es universal. La ecuación de van der Waals tiene dos constantes diferentes para cada gas. En este sentido, para cada gas debe aplicarse una ecuación diferente de van der Waals. En la sección 3.8 veremos que esta pérdida en generalidad puede corregirse para la ecuación de van der Waals y para ciertas otras ecuaciones de estado.

3.3.1 Un truco matemático

Como hemos indicado para la ecuación de van der Waals, no es práctico obtener Z como una función de T y p de una forma directa. Es necesario utilizar un truco matemático para transformar a la ecuación (3.7) en una serie de potencias de la presión.

A bajas presiones podemos desarrollar Z como una serie de potencias en la presión,

$$Z = 1 + A_1 p + A_2 p^2 + A_3 p^3 + \cdots,$$

donde los coeficientes A_1, A_2, A_3 ..., son funciones sólo de la temperatura. Para determinar estos coeficientes acudimos a la definición de Z de la ecuación (3.1) para escribir $(1/V) = p/RTZ$. Usando este valor de $(1/\bar{V})$ en la ecuación (3.7) se llega a la forma

$$1 + A_1 p + A_2 p^2 + A_3 p^3 + \cdots = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{p}{RTZ} + \left(\frac{b}{RT}\right)^2 \frac{p^2}{Z^2} + \left(\frac{b}{RT}\right)^3 \frac{p^3}{Z^3} + \cdots.$$

Tabla 3.2
Temperaturas de Boyle para varios gases

Gas	He	H_2	N_2	Ar	CH_4	CO_2	C_2H_4	NH_3
T_B/K	23,8	116,4	332	410	506	600	624	995

Substraemos 1 en ambos lados de esta ecuación y dividimos el resultado por p para obtener

$$A_1 + A_2 p + A_3 p^2 + \cdots = \frac{1}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{Z} + \left(\frac{b}{RT}\right)^2 \frac{p}{Z^2} + \left(\frac{b}{RT}\right)^3 \frac{p^2}{Z^3} + \cdots. \tag{3.11}$$

En el límite de presión cero, $Z = 1$ y esta ecuación se convierte en

$$A_1 = \frac{1}{RT}\left(b - \frac{a}{RT}\right),$$

que es el valor requerido de A_1. Empleando este valor de A_1 en la ecuación (3.11), se obtiene

$$A_1 + A_2 p + A_3 p^2 + \cdots = A_1\left(\frac{1}{Z}\right) + \left(\frac{b}{RT}\right)^2 \frac{p}{Z^2} + \left(\frac{b}{RT}\right)^3 \frac{p^2}{Z^3} + \cdots.$$

Repetimos el procedimiento restando A_1 de ambos lados, dividiendo por p y tomando el valor límite a presión cero. Obsérvese que a presión cero $(Z - 1)/p = A_1$. Entonces,

$$A_2 = \left(\frac{b}{RT}\right)^2 - A_1^2 = \frac{a}{(RT)^3}\left(2b - \frac{a}{RT}\right),$$

que es el coeficiente requerido de p^2 mostrado en la ecuación (3.8). Este procedimiento puede repetirse para obtener A_3, A_4, y así sucesivamente, pero el álgebra se hace más tediosa en cada repetición.

3.4 ISOTERMAS DE UN GAS REAL

Si las relaciones presión-volumen para un gas real se miden a varias temperaturas, se obtiene un conjunto de isotermas como las de la figura 3.5. A altas temperaturas las isotermas se parecen mucho a las de un gas ideal, mientras que a bajas temperaturas las curvas tienen una apariencia bastante distinta. La parte horizontal de las curvas a bajas temperaturas es peculiarmente sorprendente. Consideremos un recipiente de gas en un estado

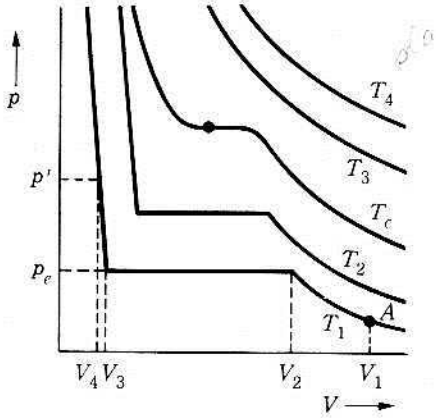


Fig. 3.5 Isotermas de un gas real.

descrito por el punto A de la figura 3.5. Supongamos móvil una de sus paredes (un pistón); manteniendo la temperatura a T_1, comprimimos lentamente la pared disminuyendo así el volumen. A medida en que disminuye el volumen, la presión aumenta lentamente a lo largo de la curva hasta alcanzar el volumen V_2. La reducción del volumen más allá de V_2 no produce cambio en la presión hasta alcanzar V_3. La pequeña reducción en volumen de V_3 a V_4 produce un gran aumento en la presión de p_e a p'. Esta es una secuencia bastante interesante de sucesos; en particular la disminución del volumen en un amplio intervalo, en el que la presión permanece constante en el valor p_e.

Si observamos el recipiente mientras todo esto sucede, notamos que a V_2 aparecen las primeras gotas de líquido. Al pasar el volumen de V_2 a V_3 se forma más y más líquido; la presión constante p_e es la presión de vapor en equilibrio del líquido a la temperatura T_1. A V_3 desaparecen las últimas trazas de gas. Una reducción posterior del volumen simplemente comprime el líquido; la presión aumenta de forma pronunciada, ya que el líquido es casi incompresible. Las líneas de gran pendiente a la izquierda del diagrama son, por tanto, isotermas del líquido. A una temperatura algo mayor, el comportamiento es cualitativamente el mismo, pero es menor el intervalo de volumen en que se produce la condensación y mayor la presión de vapor. Al pasar a temperaturas aún más altas, la meseta acaba reduciéndose a un punto a una temperatura T_c, la temperatura crítica. Cuando la temperatura aumenta por encima de T_c, las isotermas se parecen más a las del gas ideal; por encima de T_c no aparece ninguna meseta.

3.5 CONTINUIDAD DE ESTADOS

En la figura 3.6 los puntos finales de las mesetas de la figura 3.5 aparecen conectados con líneas discontinuas. Igual que en cualquier diagrama p-V, todos los puntos de la figura 3.6 representan un estado del sistema. Por el análisis del párrafo precedente puede verse que un punto como A, en el extremo izquierdo del diagrama, representa un estado líquido de la sustancia. Un punto como C, en el lado derecho, representa un estado gaseoso de la sustancia. Los puntos debajo de la «cúpula» formada por la línea discontinua representan estados del sistema en los cuales coexisten en equilibrio la fase líquida y la gaseosa. Siempre es posible hacer una distinción nítida entre estados del sistema en el cual una *fase* está presente y estados en los cuales coexisten en equilibrio dos fases*, esto es, entre aquellos puntos sobre y por debajo de la «cúpula» y los que están fuera de la misma. Sin embargo, debe notarse que no existe línea divisoria entre los estados líquido y gaseoso. El hecho de que no siempre sea posible distinguir entre un líquido y un gas se conoce como el *principio de continuidad de estados.*

En la figura 3.6 los puntos A y C están sobre la misma isoterma, T_1. El punto C representa claramente un estado gaseoso, y el punto A representa el líquido obtenido por compresión isotérmica del gas. Sin embargo, supóngase que comenzamos en C y aumentamos la temperatura del gas manteniendo el volumen constante. La presión aumenta a lo largo de la línea CD. Una vez en el punto D, la presión se mantiene constante y el gas se enfría; esto disminuye el volumen a lo largo de la línea DE. Al alcanzar el punto E, el volumen se mantiene de nuevo constante y el gas se enfría, disminuyendo la presión hasta alcanzar el punto A. En ningún momento de esta serie de cam-

* Una *fase* es una región de uniformidad en un sistema. Esto significa una región de composición química uniforme y propiedades físicas uniformes. Por tanto, un sistema que contiene líquido y vapor tiene dos regiones de uniformidad. En la fase de vapor, la densidad es uniforme a través de toda ella. En la fase líquida, la densidad es uniforme a través de la misma, pero tiene un valor diferente del de la fase de vapor.

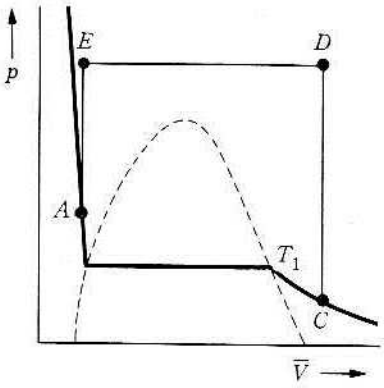


Fig. 3.6 Región de dos fases y continuidad de estados.

bios pasó la trayectoria a través de la región de dos fases. No se produjo condensación en el sentido estricto de la palabra. Parece razonable decir que el punto A representa un estado de alta compresión de la sustancia gaseosa. La afirmación hecha de que el punto A representa *claramente* un estado líquido debe modificarse. La distinción entre líquido y gas no siempre está clara. Como indica esta demostración, estos dos estados de la materia pueden transformarse continuamente el uno en el otro. El que designemos a los estados en la región A como estados líquidos o estados de gases en alta compresión depende tan sólo del punto de vista que parezca más oportuno en un momento dado.

Si el punto del estado del sistema está bajo la cúpula, el líquido y el gas pueden distinguirse, ya que ambos están presentes en equilibrio y hay una superficie de discontinuidad que los separa. En ausencia de esta superficie de discontinuidad no existe una forma básica de distinguir entre un líquido y un gas.

3.6 LAS ISOTERMAS DE LA ECUACION DE VAN DER WAALS

Consideremos la ecuación de van der Waals en la forma

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}. \tag{3.12}$$

Cuando $\bar{V}$ es muy grande, esta ecuación se aproxima a la ley del gas ideal, ya que $\bar{V}$ es muy grande comparada con b y $a/\bar{V}^2$ es muy pequeño comparado con el primer término. Esto es cierto a todas las temperaturas. El término $a/\bar{V}^2$ puede despreciarse a temperaturas altas, ya que es pequeño en comparación con $RT/(V - b)$. En la figura 3.7 aparece una gráfica de isotermas, p contra V, calculadas a partir de la ecuación de van der Waals. En la figura se observa que en la región de gran volumen las isotermas se asemejan mucho a las isotermas del gas ideal, como sucede con la isoterma a alta temperatura T_3.

A temperaturas más bajas y volúmenes más pequeños no puede despreciarse ninguno de los términos de la ecuación. El resultado es bastante curioso. A la temperatura T_c, la isoterma desarrolla un punto de inflexión, el punto E. A temperaturas aún más bajas, las isotermas exhiben un máximo y un mínimo.

Al comparar las isotermas de van der Waals con las de un gas real, se encuentra semejanza en algunos aspectos. La curva en T_c de la figura 3.7 se parece a la curva de la temperatura crítica de la figura 3.5. La curva para T_2 de la figura 3.7 predice tres valores para el volumen, $\bar{V}'$, $\bar{V}''$ y $\bar{V}'''$, a la presión p_e. La meseta correspondiente de la figura 3.5 predice un número infinito de valores del volumen para el sistema a la pre-

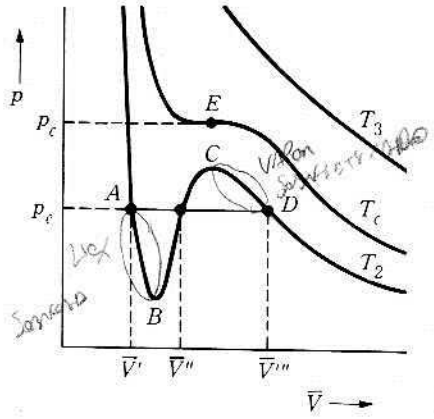


Fig. 3.7 Isotermas del gas de van der Waals.

sión p_e. Vale la pena comprobar que, incluso si se hubiera escrito una función muy complicada, ésta no mostraría una meseta como la de la figura 3.5. La oscilación de la ecuación de van der Waals en esta región es tanta como cabe esperar de una función continua simple.

Las secciones AB y DC de la curva de van der Waals a T_2 pueden lograrse experimentalmente. Si el volumen de un gas a una temperatura T_2 se reduce de forma gradual, la presión aumenta a lo largo de la isoterma hasta alcanzar el punto D a la presión p_e. En este punto debe presentarse condensación; sin embargo, puede acontecer que no se forme líquido, de modo que una reducción posterior del volumen produce un aumento en la presión a lo largo de la línea DC. En esta región (DC) la presión del gas excede el equilibrio de la presión p_e de vapor del líquido a la temperatura T_2; estos puntos son, por tanto, puntos de estado de un vapor sobresaturado (o sobreenfriado). Análogamente, si el volumen de un líquido se aumenta a una temperatura T_2, la presión cae hasta alcanzar el punto A, a la presión p_e. En este punto debe formarse vapor; sin embargo, puede acontecer que éste no se forme, de manera que un aumento posterior del volumen produce una reducción de presión a lo largo de la línea AB. A lo largo de la línea AB el líquido existe a presiones que corresponden a presiones de vapor del líquido en equilibrio a temperaturas por debajo de T_2. El líquido se encuentra *a* una temperatura T_2, de manera que estos puntos representan estados de un líquido sobrecalentado. Los estados de un líquido sobrecalentado y los de un vapor sobreenfriado se conocen como estados *metaestables;* son inestables en el sentido de que cualquier ligera perturbación es suficiente para hacer que el sistema revierta al estado estable con las dos fases presentes en equilibrio.

La sección BC de la isoterma de van der Waals no puede realizarse experimentalmente. En esta región, la pendiente de la curva p-$\overline{V}$ es positiva; un aumento del volumen de tal sistema aumentaría la presión, y una disminución del volumen disminuiría la presión. Los estados en la región BC son *inestables;* ligeras perturbaciones de un sistema en estados tales como B a C producirían la explosión o el colapso del sistema.

3.7 ESTADO CRITICO

Si la ecuación de van der Waals se toma en la forma dada por la ecuación (3.6), desarrollando el paréntesis y multiplicando el resultado por $\overline{V}^2/p$, puede reordenarse de la forma

$$\overline{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)\overline{V}^2 + \frac{a}{p}\overline{V} - \frac{ab}{p} = 0. \tag{3.13}$$

Como la ecuación (3.13) es cúbica, puede tener tres raíces reales para ciertos valores de presión y temperatura. En la figura 3.7 estas tres raíces para T_2 y p_e son las intersecciones de la línea horizontal en p_e con la isoterma a T_2. Todas las tres raíces están en los límites o dentro de la región de dos fases. Como vimos en ambas figuras 3.6 y 3.7, la región de dos fases se estrecha y finalmente se cierra en el vértice. Esto significa que hay cierta presión máxima p_e y cierta temperatura máxima T_c para las cuales pueden coexistir líquido y vapor. Esta condición de temperatura y presión es el punto crítico y el volumen correspondiente es el volumen crítico $\bar{V}_c$. En la medida en que se estrecha la región de dos fases se aproximan mutuamente las tres raíces de la ecuación de van der Waals, ya que tienen que estar en los límites o en la región. En el punto crítico las tres raíces son iguales a $\bar{V}_c$. La ecuación cúbica puede expresarse en función de sus raíces $\bar{V}'$, $\bar{V}''$, $\bar{V}'''$:

$$(\bar{V} - \bar{V}')(\bar{V} - \bar{V}'')(\bar{V} - \bar{V}''') = 0.$$

En el punto crítico $\bar{V}' = \bar{V}'' = \bar{V}''' = \bar{V}_c$, de modo que la ecuación viene a ser $(\bar{V} - \bar{V}_c)^3 = 0$. Desarrollando, obtenemos

$$\bar{V}^3 - 3\bar{V}_c\bar{V}^2 + 3\bar{V}_c^2\bar{V} - \bar{V}_c^3 = 0. \tag{3.14}$$

con estas mismas condiciones, la ecuación (3.13) se transforma en

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT_c}{p_c}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{p_c}\bar{V} - \frac{ab}{p_c} = 0. \tag{3.15}$$

Las ecuaciones (3.14) y (3.15) son maneras diferentes de expresar la misma ecuación; por tanto, los coeficientes de las potencias individuales de $\bar{V}$ tienen que ser los mismos en ambas ecuaciones. Igualando los coeficientes obtenemos las tres ecuaciones*:

$$3\bar{V}_c = b + \frac{RT_c}{p_c}, \qquad 3\bar{V}_c^2 = \frac{a}{p_c}, \qquad \bar{V}_c^3 = \frac{ab}{p_c}. \tag{3.16}$$

---

* Un método equivalente para obtener estas relaciones es utilizar el hecho de que el punto de inflexión en la curva p contra $\bar{V}$ se produce en el punto crítico p_c, T_c, $\bar{V}_c$. Las condiciones para el punto de inflexión son

$$(\partial p/\partial \bar{V})_T = 0, \qquad (\partial^2 p/\partial \bar{V}^2)_T = 0.$$

A partir de la ecuación de van der Waals,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{V}}\right)_T = \frac{-RT}{(\bar{V} - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}^3},$$
$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{V}^2}\right)_T = \frac{2RT}{(\bar{V} - b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}^4}.$$

Por tanto, en el punto crítico,

$$0 = -RT_c/(\bar{V}_c - b)^2 + 2a/\bar{V}_c^3, \qquad 0 = 2RT_c/(\bar{V}_c - b)^3 - 6a/\bar{V}_c^4.$$

Estas dos ecuaciones, junto con la ecuación de van der Waals misma,

$$p_c = RT_c/(\bar{V}_c - b) - a/\bar{V}_c^2,$$

son equivalentes a las ecuaciones (3.16).

Las ecuaciones (3.16) pueden analizarse en dos formas. Primero, el conjunto de ecuaciones puede resolverse para $\bar{V}_c$, p_c, T_c en función de a, b y R, en la forma siguiente:

$$\bar{V}_c = 3b, \qquad p_c = \frac{a}{27b^2}, \qquad T_c = \frac{8a}{27Rb}. \tag{3.17}$$

Si los valores de a y b son conocidos, las ecuaciones (3.17) pueden emplearse para calcular $\bar{V}_c$, p_c y T_c.

Partiendo del segundo punto de vista, resolvemos las ecuaciones para a, b y R en función de p_c, $\bar{V}_c$ y T_c. Entonces,

$$b = \frac{\bar{V}_c}{3}, \qquad a = 3p_c\bar{V}_c^2, \qquad R = \frac{8p_c\bar{V}_c}{3T_c}. \tag{3.18}$$

Empleando las ecuaciones (3.18) podemos calcular los valores de las constantes a, b y R a partir de los datos críticos. Sin embargo, el valor de R así obtenido no concuerda del todo con su valor conocido, lo que trae alguna dificultad.

Como es difícil experimentalmente determinar con exactitud el valor de V_c, sería más recomendable si a y b se obtuviesen sólo a partir de p_c y T_c. Esto se hace tomando el tercer miembro de las ecuaciones (3.18) y resolviéndolo para $\bar{V}_c$. Esto da

$$\bar{V}_c = \frac{3RT_c}{8p_c}.$$

Al reemplazar este valor de $\bar{V}_c$ en las dos primeras ecuaciones (3.18), obtenemos

$$b = \frac{RT_c}{8p_c}, \qquad a = \frac{27(RT_c)^2}{64p_c}. \tag{3.19}$$

Aplicando las ecuaciones (3.19) y el valor ordinario de R, podemos calcular a y b a partir sólo de p_c y T_c. Este es el procedimiento más común. Sin embargo, para ser honrados compararemos el valor, $\bar{V}_c = 3RT_c/8p_c$, con el valor medido de $\bar{V}_c$. El resultado es nuevamente pésimo. Los valores calculados y observados de $\bar{V}_c$ discrepan en más de lo que podría achacarse a las dificultades experimentales.

Todo el problema está en el hecho de que la ecuación de van der Waals no es muy precisa cerca del estado crítico. Este hecho, y el que los valores tabulados de estas constantes casi siempre se calculan (de una manera o de otra) a partir de los datos críticos, significa que la ecuación de van der Waals, aunque representa un progreso frente a la ley del gas ideal, no puede emplearse para un cálculo preciso de las propiedades de los gases. La gran virtud de la ecuación de van der Waals consiste en que el estudio de sus predicciones nos da una visión excelente del comportamiento de los gases, de su relación con los líquidos y del fenómeno de la licuación. Lo importante es que la ecuación predice un estado crítico; es una pena que no describa sus propiedades hasta seis cifras significativas, pero eso es de importancia secundaria. Hay otras ecuaciones disponibles muy precisas. En la tabla 3.3 se dan los datos críticos para algunos gases.

Tabla 3.3
Constantes críticas para gases

Gas	p_c/MPa	$\overline{V}_c/10^{-6}\,m^3$	T_c/K	Gas	p_c/MPa	$\overline{V}_c/10^{-6}\,m^3$	T_c/K
He	0,229	62	5,25	CO_2	7,40	95	304
H_2	1,30	65	33,2	SO_2	7,8	123	430
N_2	3,40	90	126	H_2O	22,1	57	647
O_2	5,10	75	154	Hg	360	40	1900

Francis Weston Sears, *Introducción a la termodinámica, teoría cinética de los gases y mecánica estadística*. Editorial Reverté, Barcelona, 1959.

3.8 LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES

Aplicando los valores de a, b y R dados por las ecuaciones (3.18), podemos escribir la ecuación de van der Waals en la forma equivalente

$$p = \frac{8p_c\overline{V}_cT}{3T_c(\overline{V} - \overline{V}_c/3)} - \frac{3p_c\overline{V}_c^2}{\overline{V}^2},$$

que puede reordenarse así:

$$\frac{p}{p_c} = \frac{8(T/T_c)}{3(\overline{V}/\overline{V}_c) - 1} - \frac{3}{(\overline{V}/\overline{V}_c)^2}. \tag{3.20}$$

La ecuación (3.20) comprende sólo las razones p/p_c, T/T_c y $\overline{V}/\overline{V}_c$. Esto sugiere que estas razones, más que p, T y $\overline{V}$, son las variables significativas para la caracterización del gas. Estas razones se denominan *variables reducidas* de estado, π, τ y ϕ:

$$\pi = p/p_c, \qquad \tau = T/T_c, \qquad \phi = \overline{V}/\overline{V}_c.$$

Expresada en función de estas variables, la ecuación de van der Waals se transforma en

$$\pi = \frac{8\tau}{3\phi - 1} - \frac{3}{\phi^2}. \tag{3.21}$$

El aspecto importante de la ecuación (3.21) es que no contiene constantes que sean peculiares al gas individual; por tanto, está en condiciones de describir todos los gases. En esta forma se vuelve a ganar la generalidad perdida en la ecuación de van der Waals en comparación con la ecuación del gas ideal. Ecuaciones de las características de la (3.21), que expresan una de las variables reducidas en función de las otras dos variables reducidas, son expresiones de la *ley de los estados correspondientes*.

Dos gases a la misma temperatura reducida y bajo la misma presión reducida se encuentran en estados correspondientes. Según la ley de los estados correspondientes, deben ocupar el mismo volumen reducido. Por ejemplo, argón a 302 K y 16 atm de presión, y etano a 381 K y 18 atm de presión se encuentran en estados correspondientes, ya que cada uno tiene $\tau = 2$ y $\pi = \frac{1}{3}$.

Cualquier ecuación de estado que comprenda sólo dos constantes, además de R, puede expresarse sólo en función de las variables reducidas. Por esta razón, las ecuaciones que

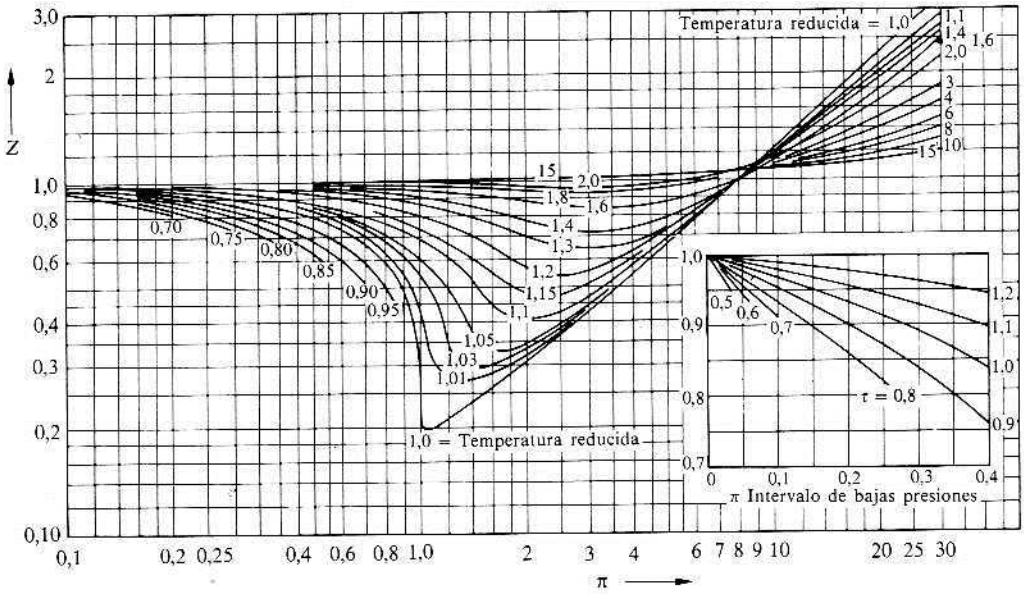


Fig. 3.8 El factor de compresibilidad como una función de la presión reducida y la temperatura reducida. (De O. A. Hougen y K. M. Watson, *Chemical Process Principles*, parte II. John Wiley and Sons, Nueva York, 1947.)

comprendían más de dos constantes fueron desechadas entonces por contradecir la ley de los estados correspondientes. Al mismo tiempo se abrigaban serias esperanzas de que podía hallarse una ecuación de dos constantes que representase los datos experimentales. Estas esperanzas se han abandonado, ya que ahora se reconoce que los datos experimentales no toleran la ley de los estados correspondientes como una ley de gran exactitud para todos los intervalos de presión y temperatura. Aunque la ley no es exacta, tiene gran importancia en el campo de la ingeniería; en el intervalo de las presiones y temperaturas en el campo industrial, la ley goza a menudo de precisión suficiente para cálculos de ingeniería. Las representaciones gráficas de Z contra p/p_c a varias temperaturas reducidas se emplean más frecuentemente que una ecuación (Fig. 3.8).

3.9 OTRAS ECUACIONES DE ESTADO

La ecuación de van der Waals es sólo una de las muchas ecuaciones que se han propuesto a través de los años para explicar los datos pVT observados para gases. En la tabla 3.4 se presentan varias de estas ecuaciones, junto con la expresión de la ley de los estados correspondientes para las ecuaciones de dos constantes y el valor predicho para la razón crítica $RT_c/p_c\bar{V}_c$. De estas ecuaciones, la de Beattie-Bridgeman o la ecuación virial son las más apropiadas para trabajos de precisión. La ecuación de Beattie-Bridgeman comprende cinco constantes además de R:A_0, a, B_0, b y c. En la tabla 3.5 se dan los valores de estas constantes para algunos gases.

Es interesante examinar los valores de la razón crítica $RT_c/p_c\bar{V}_c$ pronosticados por las diversas ecuaciones de la tabla 3.4. El valor promedio de la razón crítica para un gran número de gases no polares, exceptuando H_2 y He, es 3,65. Es obvio, entonces, que la ecuación de van der Waals no tiene aplicación a temperaturas y presiones cercanas a

Tabla 3.4
Ecuaciones de estado

Ecuación de van der Waals:

$$p = \frac{RT}{\overline{V} - b} - \frac{a}{\overline{V}^2} \qquad \pi = \frac{8\tau}{3\phi - 1} - \frac{3}{\phi^2} \qquad \frac{RT_c}{p_c \overline{V}_c} = \tfrac{8}{3} = 2{,}67$$

Ecuación de Dieterici:

$$p = \frac{RTe^{-a/\overline{V}RT}}{\overline{V} - b} \qquad \pi = \frac{\tau e^{2 - 2/\phi\tau}}{2\phi - 1} \qquad \frac{RT_c}{p_c \overline{V}_c} = \tfrac{1}{2}e^2 = 3{,}69$$

Ecuación de Berthelot:

$$p = \frac{RT}{\overline{V} - b} - \frac{a}{T\overline{V}^2} \qquad \pi = \frac{8}{3\phi - 1} - \frac{3}{\tau\phi^2} \qquad \frac{RT_c}{p_c \overline{V}_c} = \tfrac{8}{3} = 2{,}67$$

Ecuación modificada de Berthelot:

$$p = \frac{RT}{\overline{V}}\left[1 + \frac{9}{128\tau}\left(1 - \frac{6}{\tau^2}\right)\pi\right] \qquad \pi = \frac{128\tau}{9(4\phi - 1)} - \frac{16}{3\tau\phi^2} \qquad \frac{RT_c}{p_c \overline{V}_c} = \tfrac{32}{9} = 3{,}56$$

Ecuación virial general:

$$p\overline{V} = RT\left(1 + \frac{B}{\overline{V}} + \frac{C}{\overline{V}^2} + \frac{D}{\overline{V}^3} + \cdots\right).$$

B, C, D, ... se denominan el segundo, tercero, cuarto,... coeficientes viriales. Son funciones de la temperatura.

Desarrollo en serie en función de la presión:

$$p\overline{V} = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \cdots)$$

B', C', etc., son funciones de la temperatura.

Ecuación de Beattie-Bridgeman:

(1) Forma virial: $p\overline{V} = RT + \dfrac{\beta}{\overline{V}} + \dfrac{\gamma}{\overline{V}^2} + \dfrac{\delta}{\overline{V}^3}$

(2) Forma explícita en el volumen: $\overline{V} = \dfrac{RT}{p} + \dfrac{\beta}{RT} + \gamma' p + \delta' p^2 + \cdots$

$$\beta = RT\left(B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{c}{T^3}\right)$$

$$\gamma = RT\left(-B_0 b + \frac{A_0 a}{RT} - \frac{B_0 c}{T^3}\right) \qquad \gamma' = \frac{1}{RT}\left[\frac{\gamma}{RT} - \left(\frac{\beta}{RT}\right)^2\right]$$

$$\delta = RT\left(\frac{B_0 bc}{T^3}\right) \qquad \delta' = \frac{1}{(RT)^2}\left[\frac{\delta}{RT} - \frac{3\beta\gamma}{(RT)^2} + 2\left(\frac{\beta}{RT}\right)^3\right]$$

los valores críticos (véase Sec. 3.6). La ecuación de Dieterici es mucho mejor cerca del punto crítico; sin embargo, se usa poco por la función trascendente que presenta. De las ecuaciones con dos constantes, la ecuación modificada de Berthelot es la que se utiliza con más frecuencia para cálculos de volumen, que son mejores que los cálculos realizados por la estimación del gas ideal. Para emplear esta ecuación se necesita conocer la temperatura y presión críticas del gas.

Tabla 3.5
Constantes para la ecuación de Beattie-Bridgeman

Gas	A_0 / 10^{-3} Pa m^6 mol^{-2}	a / 10^{-6} m^3 mol^{-1}	B_0 / 10^{-6} m^3 mol^{-1}	b / 10^{-6} m^3 mol^{-1}	c / K^3 m^3 mol^{-1}
He	2,19	59,84	14,00	0,0	0,040
H_2	20,01	−5,06	20,96	−43,59	0,504
O_2	151,09	+25,62	46,24	+4.208	48,0
CO_2	507,31	71,32	104,76	72,35	660,0
NH_3	242,48	170,31	34,15	191,13	4768,8

Calculadas a partir de los valores dados por Francis Weston Sears, *Introducción a la termodinámica, teoría cinética de los gases y mecánica estadística*. Editorial Reverté, Barcelona, 1959.

Hay que destacar finalmente que todas las ecuaciones de estado propuestas para gases están basadas en dos ideas fundamentales sugeridas por van der Waals: (1) las moléculas tienen tamaño, y (2) entre las moléculas actúan fuerzas. Las ecuaciones más modernas incluyen la dependencia de las fuerzas intermoleculares de la distancia que separa las moléculas.

PREGUNTAS

3.1 Describanse los dos tipos de interacciones intermoleculares responsables de las desviaciones del comportamiento ideal, e indíquese la dirección de su efecto sobre la presión.

3.2 ¿Qué fenómeno común indica que existen atracciones intermoleculares entre las moléculas de agua en fase gaseosa?

3.3 ¿Cuál tiene mayor presión a los mismos valores de T y $\bar{V}$, el O_2 o el H_2O? (Utilícese la Tabla 3.1 para predecirlo, sin realizar cálculos.)

3.4 Describase una trayectoria entre los puntos A y C en la figura 3.6 a lo largo de la que se puedan distinguir el líquido y el vapor.

3.5 Dense argumentos físicos para explicar por qué la temperatura y presión críticas deben aumentar sin que aumenten los valores de la a de van der Waals.

PROBLEMAS

3.1 Cierto gas a 0 °C y 1 atm de presión tiene un valor de $Z = 1{,}00054$. Calcúlese el valor de b para este gas.

3.2 Si $Z = 1{,}00054$ a 0 °C y 1 atm y la temperatura de Boyle del gas es 107 K, calcúlense los valores de a y de b. (Sólo se necesitan los dos primeros términos de la expresión de Z.)

3.3 Las constantes críticas para el agua son 374 °C, 22,1 MPa y 0,0566 l/mol. Calcúlense valores de a, b y R; utilizando la ecuación de van der Waals, compárese el valor de R con el correcto y denótese la discrepancia. Calcúlense las constantes a y b sólo a partir de p_c y T_c. Utilizando estos valores y el valor correcto de R, calcúlese el volumen crítico y compárese con el valor correcto.

3.4 Determínese la relación de las constantes a y b de la ecuación de Berthelot con las constantes críticas.

3.5 Determínese la relación de las constantes a y b de la ecuación de Dieterici con las constantes críticas. (Nótese que esto no se puede resolver igualando unas con otras las tres raíces de la ecuación.)

3.6 La temperatura crítica del etano es 32,3 °C, la presión crítica es 48,2 atm. Calcúlese el volumen crítico empleando:

a) la ley del gas ideal,
b) la ecuación de van der Waals, teniendo en cuenta que para el gas de van der Waals $p_c\bar{V}_c/RT_c = \frac{3}{8}$, y
c) la ecuación modificada de Berthelot.
d) Compárense los resultados con el valor experimental 0,139 l/mol.

3.7 La presión de vapor de agua en estado líquido a 25 °C es 23,8 Torr y a 100 °C es de 760 Torr. Aplicando la ecuación de van der Waals como guía, en una forma u otra, demuéstrese que el vapor de agua saturado se asemeja más al comportamiento de un gas ideal a 25 °C que a 100 °C.

3.8 El factor de compresibilidad para el metano está dado por $Z = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3$. Si p está dada en atm, los valores de las constantes son los siguientes:

T/K	B	C	D
200	$-5{,}74 \times 10^{-3}$	$6{,}86 \times 10^{-6}$	$18{,}0 \times 10^{-9}$
1000	$+0{,}189 \times 10^{-3}$	$0{,}275 \times 10^{-6}$	$0{,}144 \times 10^{-9}$

Represéntense gráficamente los valores de Z en función de p a estas dos temperaturas en el intervalo de 0 a 1000 atm.

3.9 Utilizando la ecuación de Beattie-Bridgeman, calcúlese el volumen molar del amoniaco a 300 °C y 200 atm de presión.

3.10 Compárese el volumen molar del dióxido de carbono a 400 K y 100 atm calculado por la ecuación de Beattie-Bridgeman con el calculado por la ecuación de van der Waals.

3.11 Utilizando la ecuación de Beattie-Bridgeman, calcúlese la temperatura de Boyle para el O_2 y el CO_2. Compárense estos valores con los calculados por la ecuación de van der Waals.

3.12 A 300 K, ¿para qué valor del volumen molar será la contribución del producto pV del término en $1/\bar{V}^2$ en la ecuación de Beattie-Bridgeman igual a aquel del término en $1/V$ a) para oxígeno? b) ¿Qué valor de la presión corresponde a este volumen molar?

3.13 A presiones bajas, la ecuación de Berthelot tiene la forma

$$\bar{V} = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT^2},$$

en la que a y b son constantes. Encuéntrese una expresión para α, el coeficiente de expansión térmica, como una función sólo de T y p. Encuéntrese una expresión para la temperatura de Boyle en función de a, b y R.

3.14 Muéstrese que $T\alpha = 1 + T(\partial \ln Z/\partial T)_p$, y que $p\kappa = 1 - p(\partial \ln Z/\partial p)_T$, en donde $\alpha = (1/\mathrm{V})(\partial \mathrm{V}/\mathrm{dT})_p$ y $\kappa = -(1/\mathrm{V})(\mathrm{d}V/\mathrm{d}p)_T$.

3.15 Si el factor de compresibilidad de un gas es $Z(p, T)$, la ecuación de estado puede expresarse $p\bar{V}/RT = Z$. Demostrar cómo afecta esto a la ecuación para la distribución del gas en un campo gravitacional. A partir de la ecuación diferencial para la distribución, demostrar que si Z es mayor que la unidad, la distribución es más amplia para un gas real que para uno ideal y que lo contrario es verdadero si Z es menor que la unidad. Si $Z = 1 + Bp$, donde B es una función de la temperatura, intégrese la ecuación y calcúlese la constante de integración para obtener la forma explícita de la función de distribución.

3.16 A presiones altas (volúmenes pequeños), la ecuación de van der Waals, ecuación (3.13), puede reordenarse en la forma siguiente

$$\bar{V} = b + \frac{p}{a}\left(b + \frac{RT}{p}\right)\bar{V}^2 - \left(\frac{p}{a}\right)\bar{V}^3.$$

Si se eliminan los términos cuadráticos y cúbicos, obtenemos $\bar{V}_0 = b$ como una primera aproximación a la raíz más pequeña de la ecuación. Esto representaría el volumen del líquido. Empleando este valor aproximado de $\bar{V}$ en los términos mayores, demuéstrese que la siguiente aproximación para el volumen del líquido es $\bar{V} = b + b^2RT/a$. A partir de esta expresión, demuéstrese que la primera aproximación para el coeficiente de expansión térmica de un líquido de van der Waals es $\alpha = bR/a$.

3.17 Utilizando la misma técnica que para obtener la ecuación (3.8), pruébese la relación entre γ y γ' dada en la tabla 3.4 para la ecuación de Beattie-Bridgeman.

3.18 ¿A qué temperatura la pendiente de la curva Z contra p (a $p = 0$) tiene un valor máximo para el gas de van der Waals? ¿Cuál es el valor de la pendiente máxima?

4

La estructura de los gases

4.1 INTRODUCCION

El propósito de la física y de la química es interpretar cuantitativamente las propiedades observadas de los sistemas macroscópicos en función de las clases y del ordenamiento de los átomos o moléculas que los integran. Buscamos una interpretación del comportamiento en función de la estructura del sistema. Después de haber estudiado las propiedades de un sistema construimos con la imaginación un modelo del sistema constituido por átomos y moléculas y por las fuerzas de interacción entre ellos. Las leyes de la mecánica y de la estadística se aplican a este modelo para pronosticar las propiedades de de tal sistema ideal. Si muchas de las propiedades pronosticadas concuerdan con las observadas, el modelo es adecuado. Si ninguna o muy pocas de las propiedades pronosticadas concuerdan con las observadas, el modelo es deficiente. Este modelo ideal del sistema puede alterarse o reemplazarse por un modelo diferente hasta que sus pronósticos sean satisfactorios.

Desde el punto de vista estructural, los gases son las sustancias más simples de la naturaleza, de modo que un modelo elemental y cálculos simples dan resultados que concuerdan muy bien con los experimentos. La teoría cinética de los gases suministra una excelente ilustración de la relación teoría-experimento en física, así como de las técnicas empleadas a menudo para relacionar estructura con propiedades.

4.2 TEORIA CINETICA DE LOS GASES: SUPOSICIONES FUNDAMENTALES

El modelo empleado en la teoría cinética de los gases puede describirse por medio de tres suposiciones fundamentales acerca de su estructura.

1. Un gas está compuesto de numerosas partículas diminutas (átomos o moléculas).
2. En ausencia de un campo de fuerzas, estas partículas se mueven en línea recta. (Obedecen la primera ley del movimiento de Newton.)
3. Estas partículas interactúan (esto es, chocan) entre sí con muy poca frecuencia.

Además de estas suposiciones, imponemos la condición de que, en cualquier colisión, la energía cinética total de las dos moléculas es la misma antes y después del choque. Esta clase de colisión se llama *colisión elástica.*

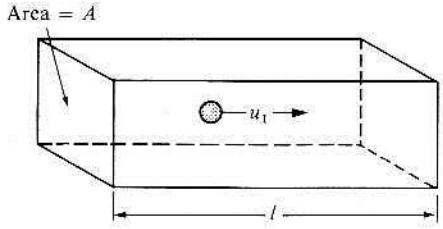


Figura 4.1

Si el gas consta de numerosas partículas en movimiento, tal movimiento debe ser completamente caótico o al azar. Las partículas se mueven en todas direcciones con una amplia gama de velocidades, algunas rápidamente, otras lentamente. Si el movimiento fuese ordenado (es decir, que pudiésemos afirmar que las partículas en una caja rectangular se estuviesen moviendo en trayectorias paralelas), tal situación no podría durar. Cualquier ligerísima irregularidad en la pared de la caja desviaría la partícula de su trayectoria; la colisión de esta partícula desviada con otra desviaría a esta segunda, y así sucesivamente. Es decir, muy pronto el movimiento sería caótico.

4.3 CALCULO DE LA PRESION DE UN GAS

Si una partícula choca con una pared y rebota, en el momento del choque se ejerce una fuerza sobre la pared. Esta fuerza dividida por el área de la pared será la presión momentánea ejercida sobre la pared por el choque y rebote de la partícula. Calculando la fuerza ejercida sobre la pared por el choque de muchas moléculas podemos evaluar la presión ejercida por el gas sobre ella.

Consideremos una caja rectangular de longitud l y de sección transversal A (Fig. 4.1). En la caja hay una partícula de masa m moviéndose con una velocidad u_1 en una dirección paralela a la longitud de la caja. Cuando la partícula golpea la pared derecha de la caja, aquélla es rechazada y regresa en dirección opuesta con una velocidad $-u_1$. Después de un periodo de tiempo vuelve a la pared derecha, la colisión se repite, y así sucesivamente. Si un medidor de presión suficientemente sensible al impacto de la simple partícula se acoplase a la pared, la lectura del medidor en función del tiempo sería como se muestra en la figura 4.2(a). El intervalo de tiempo entre los picos es el tiempo requerido por la partícula para atravesar la longitud de la caja y regresar nuevamente y es, por tanto, la distancia recorrida dividida por la velocidad, $2l/u_1$. Si se coloca en la caja una segunda partícula de la misma masa que describa una trayectoria paralela y que tenga una mayor velocidad, la lectura del indicador será como aparece en la figura 4.2(b).

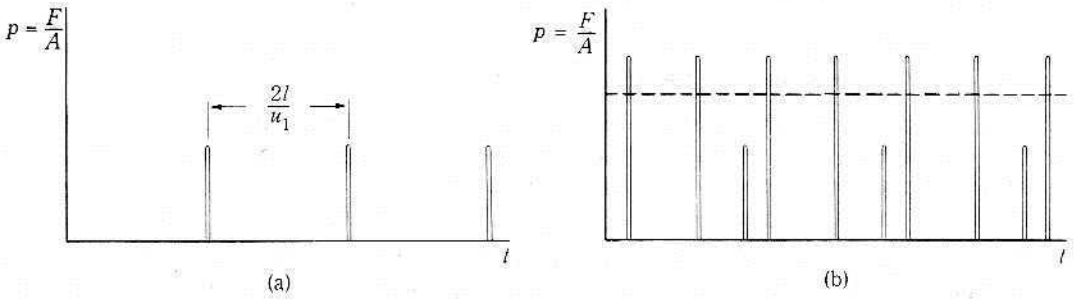


Fig. 4.2 Fuerza resultante de una colisión de las partículas con la pared.

En la práctica no existe medidor de presión alguno sensible al choque individual de las moléculas. En cualquier situación experimental, un medidor de presión indica un *valor promedio* y continuo de la fuerza por unidad de área ejercida por el choque de un número enorme de moléculas, como indica la línea discontinua en la figura 4.2(b).

Para calcular el valor promedio de la presión comenzamos con la segunda ley de Newton sobre el movimiento:

$$F = ma = m\frac{du}{dt} = \frac{d(mu)}{dt}, \tag{4.1}$$

donde F es la fuerza que actúa sobre la partícula de masa m, a es la aceleración y u es la velocidad de la partícula. Según la ecuación (4.1), la fuerza que actúa sobre la partícula es igual a la variación del momento lineal por unidad de tiempo. La fuerza sobre la pared es igual y de signo opuesto a ésta. Para la partícula de la figura 4.1 el momento lineal antes de la colisión es mu_1, en tanto que después de la colisión es $-mu_1$. Por tanto, la variación del momento lineal en la colisión es igual a la diferencia del momento lineal final menos el momento lineal inicial. Tenemos entonces $(-mu_1) - mu_1 = -2mu_1$. La variación del momento lineal por unidad de tiempo es el cambio del momento lineal en una colisión multiplicado por el número de colisiones que la partícula efectúa en un segundo contra la pared. Como el tiempo entre las colisiones es igual al tiempo necesario para recorrer la distancia $2l$, $t = 2l/u_1$. Entonces el número de colisiones por segundo es $u_1/2l$. Por tanto, el cambio en el momento lineal por segundo es igual a $-2mu_1(u_1/2l)$. Así, la fuerza que actúa sobre la partícula está dada por $F = -mu_1^2/l$, y la que actúa sobre la pared, por $F_w = +mu_1^2/l$. Pero la presión p' es F_w/A; entonces,

$$p' = \frac{mu_1^2}{Al} = \frac{mu_1^2}{V}, \tag{4.2}$$

donde $Al = V$, el volumen de la caja.

La ecuación (4.2) da la presión p' ejercida sólo por una partícula; si añadimos más partículas, cada una moviéndose paralela a la longitud de la caja con rapideces u_2, u_3, ..., la fuerza total y, por tanto, la presión p, será la suma de las fuerzas ejercidas por cada partícula:

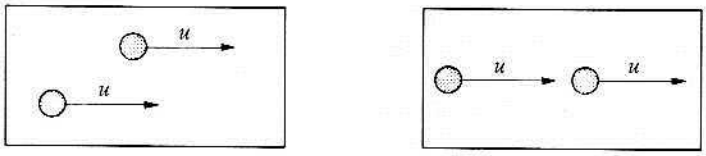
$$p = \frac{m(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \cdots)}{V}. \tag{4.3}$$

El promedio de los cuadrados de las velocidades, $\langle u^2 \rangle$, está definido por

$$\langle u^2 \rangle = \frac{(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \cdots)}{N}, \tag{4.4}$$

donde N es el número de partículas contenidas en la caja. Este es el promedio expresado en la ecuación (4.3). Aplicando la ecuación (4.4) en la (4.3), obtenemos

$$p = \frac{Nm\langle u^2 \rangle}{V}, \tag{4.5}$$



(a) (b) **Figura 4.3**

o sea, la ecuación final para la presión de un *gas unidimensional**. Antes de emplear la ecuación (4.5) debemos examinar la deducción para establecer qué efectos tendrán en el resultado las colisiones y las diferentes direcciones.

El efecto de las colisiones se determina rápidamente. Se supuso que todas las partículas se movían paralelas. En la figura 4.3(a) se ilustra esta situación para dos partículas con la misma velocidad u. Si las dos partículas se desplazan sobre la misma trayectoria, tenemos la situación indicada en la figura 4.3(b). En este segundo caso, las moléculas chocan entre sí y se rechazan. Una de las moléculas nunca golpea la pared derecha y, por tanto, no le transfiere ningún momento lineal. Pero la otra partícula golpea la pared derecha dos veces y el resultado coincide con el caso de trayectorias paralelas; por tanto, el momento lineal transferido a la pared en un tiempo dado no depende de si las partículas viajan en trayectorias paralelas o en la misma trayectoria. Concluimos que las colisiones en el gas no afectan al resultado de la ecuación (4.5). Lo mismo puede afirmarse si las dos partículas se mueven con velocidades diferentes. Un caso análogo nos puede ayudar; una brigada de hombres con cubos transporta agua a un incendio. Si la brigada consta de dos hombres, la misma cantidad de agua por unidad de tiempo llegará al incendio si uno de los hombres toma el cubo del otro en el punto medio entre la fuente y el incendio que si los hombres recorren la misma distancia hasta la fuente.

El hecho de que las moléculas viajen en direcciones diferentes y no en la misma, como supusimos originalmente, tiene un efecto importante sobre el resultado. Podemos afirmar, como primera suposición, que, en promedio, sólo un tercio de las partículas se mueven en cada una de las tres direcciones, de modo que el factor N en la ecuación (4.5) debería sustituirse por $\frac{1}{3}N$. Este cambio da

$$p = \frac{\frac{1}{3}Nm\langle u^2\rangle}{V}. \tag{4.6}$$

Esta simple suposición da el resultado correcto, pero la razón es más compleja que la adoptada como punto de partida. Para comprender mejor el efecto de la dirección, deduzcamos la ecuación (4.6) de un modo diferente.

El vector de velocidad c de la partícula puede descomponerse en una componente normal a la pared, u, y dos componentes tangenciales, v y w. Consideremos una partícula que golpea la pared con un ángulo arbitrario y es rechazada (Fig. 4.4). La única componente de la velocidad invertida por la colisión es la componente *normal* u. La componente tangencial v tiene la misma dirección y magnitud antes y después de la colisión. Lo mismo puede afirmarse de la segunda componente tangencial w, que no aparece en la figura 4.4. Debido a que sólo importa la inversión de la componente normal, la variación

* Un gas unidimensional es un gas en el cual se supone que todas las partículas se mueven sólo en una dirección (o en la opuesta).

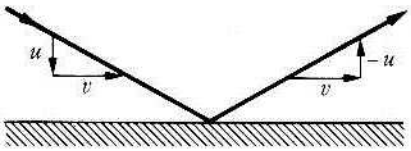


Fig. 4.4 Inversión de la componente normal de la velocidad en la pared.

del momento lineal por colisión con la pared es $-2mu$; el número de choques por segundo es igual a $u/2l$. Por tanto, la ecuación (4.5) debe expresarse

$$p = \frac{Nm\langle u^2\rangle}{V}, \tag{4.7}$$

donde $\langle u^2\rangle$ es el valor promedio del cuadrado de la componente normal de la velocidad. Si se toman las componentes a lo largo de los tres ejes x, y, z, como en la figura 4.5, entonces el cuadrado del vector velocidad está relacionado con los cuadrados de las componentes por

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2. \tag{4.8}$$

Para cualquier molécula individual, las componentes de la velocidad son todas diferentes; así, cada término del segundo miembro de la ecuación (4.8) tiene un valor diferente. Sin embargo, si promediamos la ecuación (4.8) para todas las moléculas, obtenemos

$$\langle c^2\rangle = \langle u^2\rangle + \langle v^2\rangle + \langle w^2\rangle. \tag{4.9}$$

No hay razón para suponer que exista una dirección preferente después de hallar el promedio sobre todas las moléculas. Por tanto, esperamos que $\langle u^2\rangle = \langle v^2\rangle = \langle w^2\rangle$. Utilizando este resultado en (4.9), obtenemos

$$\langle u^2\rangle = \tfrac{1}{3}\langle c^2\rangle. \tag{4.10}$$

La dirección x se considera como la dirección normal a la pared; entonces, sustituyendo $\langle u^2\rangle$ en la ecuación (4.7) por el valor dado en la ecuación (4.10), obtenemos la ecuación exacta para la presión:

$$p = \frac{\frac{1}{3}Nm\langle c^2\rangle}{V}, \tag{4.11}$$

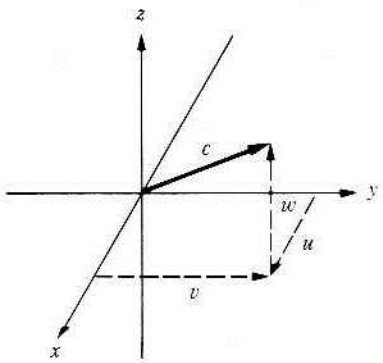


Fig. 4.5 Componentes del vector velocidad.

la misma ecuación (4.6) obtenida a partir de la primera suposición. Obsérvese que en la ecuación (4.6) $u = c$, ya que v y w son cero en la deducción de la ecuación (4.6).

Sea la energía cinética de cualquier molécula $\epsilon = \frac{1}{2}mc^2$. Promediando los dos miembros de esta ecuación para todas las partículas, tendremos $\langle\epsilon\rangle = \frac{1}{2}m\langle c^2\rangle$. Aplicando este resultado en la ecuación (4.11), obtenemos $p = \frac{2}{3}N\langle\epsilon\rangle/V$, o también

$$pV = \tfrac{2}{3}N\langle\epsilon\rangle. \tag{4.12}$$

Es alentador observar que la ecuación (4.12) tiene un notable parecido con la ley del gas ideal. Por tanto, examinamos la razón de que el volumen adopte la forma que tiene en la ecuación (4.12). Si el recipiente de la figura 4.1 es ligeramente alargado, el volumen aumenta en una pequeña cantidad. Si la velocidad de las partículas es la misma, se requiere más tiempo para que se muevan de una pared a otra, lo que disminuye el número de colisiones por segundo con la pared, reduciéndose la presión sobre la misma. Así pues, un aumento de volumen disminuye la presión por el simple hecho de haber menor número de colisiones en un intervalo de tiempo dado.

Comparemos ahora la ecuación (4.12) con la ley del gas ideal

$$pV = nRT.$$

Si la ecuación (4.12) describe al gas ideal, debe cumplirse que

$$nRT = \tfrac{2}{3}N\langle\epsilon\rangle.$$

Ahora bien, n y N están relacionadas por $n = N/N_A$, donde N_A es la constante de Avogadro. Por tanto,

$$RT = \tfrac{2}{3}N_A\langle\epsilon\rangle. \tag{4.13}$$

Supongamos que U es la energía cinética total asociada con el movimiento alcatorio de las moléculas en un mol de gas. Entonces, $U = N_A\langle\epsilon\rangle$, y

$$U = \tfrac{3}{2}RT. \tag{4.14}$$

La ecuación (4.14) es uno de los resultados más importantes de la teoría cinética, ya que nos suministra una interpretación de la temperatura. Expresa que la energía cinética del movimiento aleatorio es proporcional a la temperatura absoluta. Por esta razón, el movimiento caótico o aleatorio se llama a veces *movimiento térmico* de las moléculas. A la temperatura del cero absoluto, cesa completamente este movimiento. De aquí que la temperatura sea una medida de la energía cinética promedio del movimiento caótico. Es importante destacar que la temperatura *no* está asociada con la energía cinética de una molécula, sino con la energía cinética *promedio* de un gran número de moléculas; es decir, es un concepto estadístico. Es $\langle\epsilon\rangle$ y no ϵ lo que aparece en la ecuación (4.13). En pocas palabras, un sistema compuesto de una molécula o de pocas no tendría temperatura.

El hecho de que la ley del gas ideal no contenga propiedades características de un gas particular implica que a una temperatura específica todos los gases tienen la misma energía cinética promedio. Aplicando la ecuación (4.13) a dos gases diferentes, tenemos $\frac{3}{2}RT = N_A\langle\epsilon_1\rangle$, y $\frac{3}{2}RT = N_A\langle\epsilon_2\rangle$; entonces $\langle\epsilon_1\rangle = \langle\epsilon_2\rangle$, ó $\frac{1}{2}m_1\langle c_1^2\rangle = \frac{1}{2}m_2\langle c_2^2\rangle$. La razón de la raíz cuadrática media de la rapidez, c_{rcm}, está definida por

$$c_{rcm} = \sqrt{\langle c^2\rangle}. \tag{4.15}$$

La razón de la raíz cuadrática media de la rapidez de dos moléculas de diferentes masas es igual a la raíz cuadrada de la razón inversa de las masas:

$$\frac{(c_{\text{rcm}})_1}{(c_{\text{rcm}})_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \tag{4.16}$$

donde $M = N_A m$ es la masa molar. El gas más pesado tiene la menor rcm de la rapidez.

El valor numérico de la rcm de la velocidad de cualquier gas se calcula combinando las ecuaciones (4.13) y $\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle c^2 \rangle$; por tanto, $RT = \frac{2}{3} N_A \frac{1}{2} m \langle c^2 \rangle$, o $\langle c^2 \rangle = 3RT/M$, y

$$c_{\text{rcm}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \tag{4.17}$$

■ **EJEMPLO 4.1** Si comparamos hidrógeno, $M_1 = 2$ g/mol, y oxígeno, $M_2 = 32$ g/mol, tenemos

$$(c_{\text{rcm}})_{H_2} = (c_{\text{rcm}})_{O_2} \sqrt{\frac{32}{2}} = 4(c_{\text{rcm}})_{O_2}.$$

A cualquier temperatura, el hidrógeno tiene una rcm de la rapidez cuatro veces mayor que la del oxígeno, mientras que sus energías cinéticas promedio son las mismas.

■ **EJEMPLO 4.2** Para el oxígeno a 20 °C, $T = 293$ K; $M = 0{,}0320$ kg/mol. Entonces,

$$c_{\text{rcm}} = \sqrt{\frac{3(8{,}314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(293 \text{ K})}{0{,}0320 \text{ kg mol}^{-1}}} = \sqrt{22{,}8 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{s}^2} = 478 \text{ m/s} = 1720 \text{ km/h}.$$

La última cifra muestra con toda claridad la magnitud de estas velocidades moleculares.

A temperatura ambiente, el intervalo común de las velocidades moleculares es de 300 a 500 m/s. El caso del hidrógeno es distinto, debido a su masa pequeña. La rcm de su velocidad es de unos 1900 m/s.

4.4 LEY DE LAS PRESIONES PARCIALES DE DALTON

En una mezcla de gases, la presión total es la suma de las fuerzas por unidad de área producida por los choques de cada clase de moléculas sobre la pared del recipiente. Cada clase de molécula contribuye a la presión con un término del tipo de la ecuación (4.11). Para una mezcla de gases tenemos

$$p = \frac{N_1 m_1 \langle c_1^2 \rangle}{3V} + \frac{N_2 m_2 \langle c_2^2 \rangle}{3V} + \frac{N_3 m_3 \langle c_3^2 \rangle}{3V} + \cdots, \tag{4.18}$$

o bien

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots, \tag{4.19}$$

donde $p_1 = N_1 m_1 \langle c_1^2 \rangle / 3V$, $p_2 = N_2 m_2 \langle c_2^2 \rangle / 3V$,... La ley de Dalton es, por tanto, una consecuencia inmediata de la teoría cinética de los gases.

4.5 DISTRIBUCIONES Y FUNCIONES DE DISTRIBUCION

Ya estudiamos la distribución de las moléculas en un campo gravitacional. Se ha mostrado que la presión disminuye regularmente con el aumento de la altura, lo que significa que las moléculas están distribuidas de tal forma que hay menor cantidad por centímetro cúbico en los niveles superiores que en los inferiores. La expresión analítica que describe esta situación es la *función de distribución.* Una distribución en un espacio de coordenadas es una distribución *espacial.* En la teoría cinética de los gases es importante conocer la distribución de la velocidad; es decir, cuántas moléculas tienen velocidades en un determinado intervalo. El propósito de las secciones siguientes es deducir la función de la distribución de la velocidad. Antes de entrar al análisis de este tema, es recomendable mencionar algunas ideas importantes sobre las distribuciones.

En primer lugar, una distribución es la división de un grupo de cosas en clases. Si tenemos 1000 cojinetes de bolas y cinco cajas, y colocamos los cojinetes de un modo particular según nuestro gusto, el resultado es una distribución. Si dividimos la población de un país según la edad, el resultado es una distribución por edades. Tal distribución indica qué cantidad de gente se encuentra entre los 0 y los 20 años, entre los 20 y los 40, entre los 40 y los 60, etc. La población podría dividirse en clases de acuerdo con la cantidad de dinero en las cuentas individuales de ahorro, con la cantidad de dinero debida a los prestamistas o con cualquier otra característica. Cada una de estas clasificaciones constituye una distribución de mayor o menor importancia.

La distribución se emplea también para calcular valores promedio. A partir de las distribuciones mencionadas podemos calcular la edad promedio de las personas de un país, la cantidad promedio por persona en las cuentas de ahorro y la cantidad promedio debida a los prestamistas por persona. Para que esos promedios tengan una precisión razonable, debe prestarse atención a la elección de la amplitud de los intervalos de clasificación. Para no entrar en detalles respecto a la amplitud de los intervalos, es suficiente decir que deben ser pequeños, pero no demasiado. Consideremos una distribución por edades; no tiene sentido escoger un intervalo de 100 años; en esencia, cualquier grupo cae en este intervalo y el grupo no estará dividido en clases. Por tanto, la amplitud del intervalo debe ser más pequeña. Por otra parte, si escogemos un intervalo muy pequeño (por ejemplo, un día), entonces en cualquier grupo pequeño, digamos, de diez personas, encontraremos que cada persona cae en uno de los diez intervalos y cero personas caen en los otros restantes. Para cualquier grupo grande el tiempo necesario para verificar una distribución tan minuciosa sería enorme. Además, si la información se realizara en un día diferente, toda la distribución variaría. Por tanto, al hacer una distribución, la amplitud del intervalo escogida debe ser suficientemente amplia para evitar los detalles que no sean de interés y lo bastante estrecha para que muestre aspectos importantes de la distribución y puedan calcularse promedios significativos.

4.6 DISTRIBUCION DE MAXWELL

En un recipiente con gas, las moléculas individuales se mueven en varias direcciones con velocidades diferentes. Supongamos que los movimientos de las moléculas son completamente aleatorios. Entonces nos planteamos el problema siguiente: ¿Cuál es la probabilidad de encontrar una molécula con una velocidad entre c y $c + dc$ sin considerar la dirección en que se mueve la molécula?

Podemos fraccionar este problema en partes más simples y su solución se logra combinando las soluciones parciales. Supongamos que u, v y w son las componentes de

la velocidad en las direcciones x, y y z, respectivamente. Sea dn_u el número de moléculas que tienen una componente x de velocidad con un valor que oscila entre u y $u + du$. La probabilidad de encontrar tal molécula es, por definición, dn_u/N, donde N es el número de moléculas en el recipiente. Si la amplitud del intervalo, du, es pequeña, es razonable esperar que duplicando la amplitud se duplique el número de moléculas en el intervalo. Por tanto, dn_u/N es proporcional a du. La probabilidad dn_u/N dependerá también de la velocidad de la componente u. Entonces podemos escribir

$$\frac{dn_u}{N} = f(u^2)\,du, \tag{4.20}$$

donde todavía falta por determinar la forma matemática de la función $f(u^2)$*.

Ahora debe aclararse por qué la función depende de u^2 y no de u. Debido a la naturaleza caótica del movimiento molecular, la probabilidad de encontrar una molécula con una componente x en el intervalo u a $u + du$ debe ser la misma que la de encontrar una con una componente x en el intervalo $-u$ a $-(u + du)$. En otras palabras, la molécula tiene la misma posibilidad de moverse hacia el Este que hacia el Oeste con la misma velocidad. Si la dirección tuviera importancia, el movimiento no sería aleatorio y toda la masa del gas tendría una velocidad neta en la dirección preferida. La simetría requerida en la función está asegurada si escribimos $f(u^2)$ en vez de $f(u)$. Igualmente, si el número de moléculas que tienen una componente y de velocidad entre v y $v + dv$ es dn_v, la probabilidad de encontrar una molécula cuya componente y se encuentre en ese intervalo está dada por

$$\frac{dn_v}{N} = f(v^2)\,dv, \tag{4.21}$$

donde la función $f(v^2)$ *debe tener exactamente la misma forma* que la función $f(u^2)$ de la ecuación (4.20). Estas funciones deben tener la misma forma, ya que la aleatoriedad de la distribución no permite que una dirección sea diferente de otra†. Con una notación análoga tenemos para la componente z,

$$\frac{dn_w}{N} = f(w^2)\,dw. \tag{4.22}$$

Ahora nos hacemos una pregunta más complicada: ¿Cuál es la probabilidad de encontrar una molécula que tenga simultáneamente una componente x en el intervalo u a $u + du$ y una componente y en el v a $v + dv$? Supongamos que el número de moléculas que satisface esta condición es dn_{uv}; entonces la probabilidad de encontrar tal molécula es, por definición, dn_{uv}/N, o sea, el producto de las probabilidades de hallar moléculas que satisfacen las condiciones por separado. Esto es, $dn_{uv}/N = (dn_u/N)(dn_v/N)$, o bien,

$$\frac{dn_{uv}}{N} = f(u^2)f(v^2)\,du\,dv. \tag{4.23}$$

* Al plantear la ecuación (4.20) de esta forma se supone de forma implícita que la probabilidad dn_u/N no depende en modo alguno de los valores v y w de las componentes y o z. Esta suposición es válida, pero no la justificaremos aquí.

† Se supone que no hay campo de fuerza, como un campo gravitacional, que actúe en una dirección determinada.

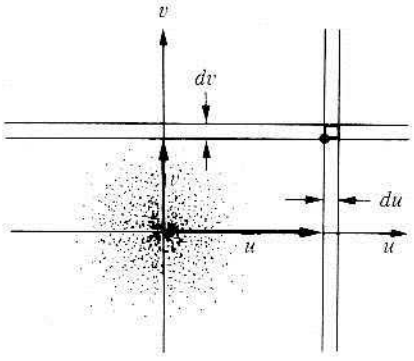


Fig. 4.6 Espacio bidimensional de velocidades.

La figura 4.6 ilustra el significado de las ecuaciones (4.20), (4.21) y (4.23). Los valores de u y v para cada molécula determinan un punto representativo, señalado con un punto en el sistema coordenado u-v de la figura 4.6. Los puntos representativos de dos moléculas distintas podrían coincidir, aunque eso no tiene importancia. Lo esencial es que cada molécula está representada de este modo. El número total de puntos representativos es N, el número total de moléculas del recipiente. Por tanto, el número de moléculas que tienen una componente x de velocidad entre los valores u y $u + du$ es el número de puntos representativos de la faja vertical en la posición u y de anchura du. Este número es dn_u y, según la ecuación (4.20), es igual a $Nf(u^2)\,du$. Análogamente, el número de puntos representativos de la faja horizontal en la posición v y de anchura dv es el número de moléculas que tienen una componente y de velocidad entre v y $v + dv$. El número de moléculas que satisfacen a un tiempo ambas condiciones es el número de puntos representativos del pequeño rectángulo formado por la intersección de las fajas vertical y horizontal. Según la ecuación (4.23), este número de moléculas es $dn_{uv} = Nf(u^2)f(v^2)\,du\,dv$. La *densidad* de puntos representativos en la posición (u, v) es el número dn_{uv} dividido por el área del pequeño rectángulo $du\,dv$:

$$\text{Densidad de puntos en } (u, v) = \frac{dn_{uv}}{du\,dv} = Nf(u^2)f(v^2). \tag{4.24}$$

Para deducir la forma de la función $f(u^2)$, introducimos un nuevo conjunto de ejes coordenados u' y v' en la posición indicada en la figura (4.7). Los intervalos de velocidades en el nuevo sistema de coordenadas son du' y dv'. El número de puntos represen-

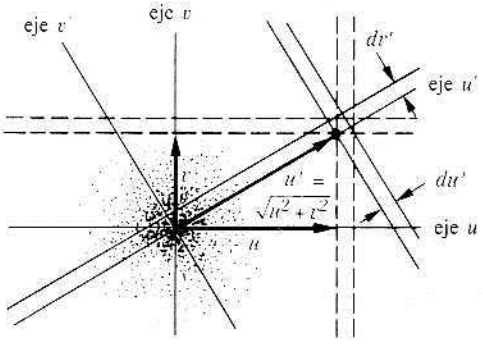


Fig. 4.7 Espacio bidimensional de velocidades con diferentes sistemas de coordenadas.

tativos del área $du'\,dv'$ está dado por $dn_{u'v'} = Nf(u'^2)f(v'^2)\,du'\,dv'$. La densidad de puntos representativos en la posición (u', v') es

$$\text{Densidad de puntos en } (u', v') = \frac{dn_{u'v'}}{du'\,dv'} = Nf(u'^2)f(v'^2). \tag{4.25}$$

Sin embargo, la posición (u', v') es la misma que la posición (u, v); por tanto, la densidad de puntos representativos tiene que ser la misma con independencia del sistema coordenado que se emplee para describirla. Por las ecuaciones (4.24) y (4.25),

$$Nf(u'^2)f(v'^2) = Nf(u^2)f(v^2). \tag{4.26}$$

La posición (u, v) del primer sistema corresponde a la posición $u' = (u^2 + v^2)^{1/2}$, $v' = 0$, en el segundo sistema coordenado. Aplicando esta relación a la ecuación (4.26), tenemos

$$f(u^2 + v^2)f(0) = f(u^2)f(v^2).$$

Como $f(0)$ es una constante, hacemos $f(0) = A$. Entonces

$$Af(u^2 + v^2) = f(u^2)f(v^2). \tag{4.27}$$

En el apéndice I se demuestra que las únicas funciones que satisfacen la ecuación (4.27) son

$$f(u^2) = Ae^{\beta u^2} \quad \text{y} \quad f(u^2) = Ae^{-\beta u^2},$$

donde β es una constante positiva. La situación física nos obliga a escoger el signo negativo en la exponencial, es decir,

$$f(u^2) = Ae^{-\beta u^2}, \quad f(v^2) = Ae^{-\beta v^2}. \tag{4.28}$$

La ecuación (4.20) se transforma en

$$\frac{dn_u}{N} = Ae^{-\beta u^2}\,du. \tag{4.29}$$

Si se hubiera escogido el signo positivo en la exponencial, la ecuación (4.29) prediciría que, a medida que la componente u de la velocidad tiende a infinito, la probabilidad de encontrar tales moléculas se hace infinita. Esto exigiría una energía cinética infinita para el sistema y, por tanto, es un caso imposible. Tal como está, con su exponente negativo, la ecuación (4.29) pronostica que la probabilidad de encontrar una molécula con una componente x de la velocidad infinita es cero; esto sí tiene sentido físico.

Aunque el problema original no ha sido resuelto, hemos hecho un considerable avance. No estaría de más ver lo que hemos conseguido en este momento. En primer lugar, supusimos que la probabilidad de encontrar una molécula con una componente x de la velocidad en el intervalo u a $u + du$ depende sólo del valor de u y de la amplitud del intervalo du. Esto se expresó en la ecuación (4.20) como $dn_u/N = f(u^2)\,du$. Un razonamiento bastante largo basado en conceptos probabilísticos nos condujo finalmente a la forma funcional de $f(u^2) = A\exp(-\beta\mu^2)$. El aspecto importante de todo el asunto es la aplicación de la noción de aleatoriedad. El razonamiento es matemático casi en su totalidad. Sólo se implican dos suposiciones específicamente físicas: movimiento y un valor finito de

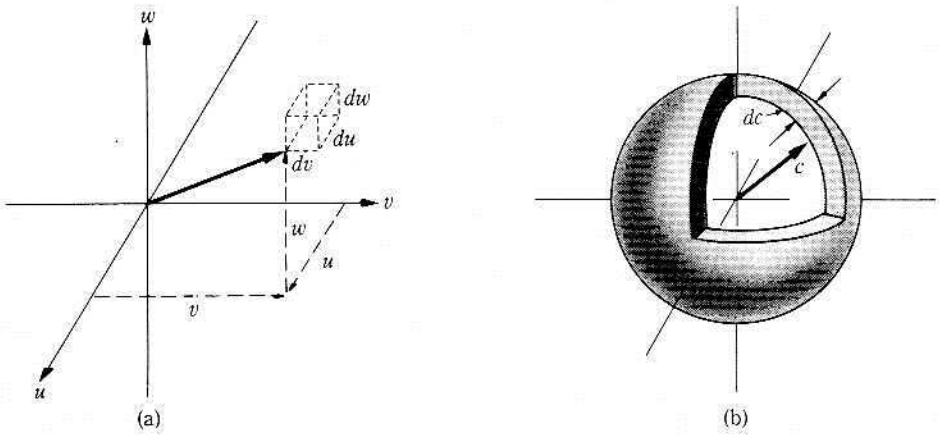


Fig. 4.8 (a) Espacio tridimensional de velocidades. (b) Casco esférico.

$f(u^2)$ cuando $u \to \infty$. La forma de la función de distribución está determinada en su totalidad por esas dos suposiciones. El éxito del análisis nos dará seguridad sobre la descripción de un gas como un conjunto de moléculas cuyos movimientos son completamente aleatorios. La aleatoriedad sugiere el empleo de la teoría de la probabilidad. La función de distribución $A \exp(-\beta\mu^2)$ que se presenta es una de las más famosas de la teoría de las probabilidades: es la distribución gaussiana. Esta función es la regla dominante en una distribución completamente aleatoria; por ejemplo, expresa la distribución de los errores casuales en todos los tipos de medidas experimentales.

Ahora estamos en condición de resolver el problema original, es decir, encontrar la distribución de las velocidades moleculares y evaluar las constantes A y β que aparecen en la función de distribución.

La probabilidad dn_{uvw}/N de encontrar una molécula con componentes de la velocidad simultáneamente, en los intervalos u a $u + du$, v a $v + dv$, w a $w + dw$ está dada por el producto de las probabilidades individuales: $dn_{uvw}/N = (dn_u/N)(dn_v/N)(dn_w/N)$, o bien

$$\frac{dn_{uvw}}{N} = f(u^2)f(v^2)f(w^2)\,du\,dv\,dw.$$

De acuerdo con las ecuaciones (4.28),

$$\frac{dn_{uvw}}{N} = A^3 e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)}\,du\,dv\,dw. \tag{4.30}$$

En la figura 4.8 se muestra un espacio tridimensional de velocidades*. En este espacio, una molécula está representada por un punto y determinada por los valores de las tres componentes de la velocidad u, v, w. El número total de puntos representativos en el paralelepípedo en (u, v, w), es dn_{uvw}. La densidad de puntos en el paralelepípedo es

$$\text{Densidad de puntos en } (u, v, w) = \frac{dn_{uvw}}{du\,dv\,dw} = NA^3 e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)}, \tag{4.31}$$

* Las figuras 4.6 y 4.7 son ejemplos de un espacio bidimensional de velocidades.

donde la ecuación (4.30) se ha empleado para obtener el último miembro de la ecuación (4.31). Como $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$ [véase Ec. (4.8) y Fig. 4.5], tenemos

$$\text{Densidad de puntos en } (u, v, w) = NA^3 e^{-\beta c^2}. \tag{4.32}$$

El lado derecho de la ecuación (4.32) depende sólo de las constantes N, A, β y de c^2; por consiguiente, no depende en modo alguno de la dirección particular del vector de la velocidad, sino sólo de la longitud del vector, es decir, de la magnitud de la velocidad. La densidad de puntos representativos tiene entonces el mismo valor en cualquier parte de la esfera de radio c en el espacio de velocidad (Fig. 4.8b).

Ahora preguntamos: ¿Cuántos puntos hay entre los cascos de las esferas de radios c y $c + dc$? Este número de puntos, dn_c, será igual al número de moléculas que tengan rapideces entre c y $c + dc$, sin considerar las diferentes direcciones de movimiento de las moléculas. El número de puntos dn_c en el casco es la densidad de puntos en la esfera de radio c multiplicado por el volumen del casco, es decir,

$$dn_c = \text{densidad de puntos en la esfera} \times \text{volumen del casco}. \tag{4.33}$$

El volumen del casco, dV_{casco}, es la diferencia de volumen entre la esfera externa y la interna:

$$dV_{\text{casco}} = \frac{4\pi}{3}(c + dc)^3 - \frac{4\pi}{3}c^3 = \frac{4\pi}{3}[3c^2\,dc + 3c(dc)^2 + (dc)^3].$$

Los términos de la derecha que comprenden $(dc)^2$ y $(dc)^3$ son infinitesimales de orden superior que desaparecen más rápidamente que dc en el límite cuando $dc \to 0$; estos términos se desprecian y se obtiene $dV_{\text{casco}} = 4\pi c^2 dc$. Aplicando este resultado y la ecuación (4.32) en la ecuación (4.33), tenemos

$$dn_c = 4\pi NA^3 e^{-\beta c^2} c^2\,dc, \tag{4.34}$$

que relaciona dn_c, el número de moléculas con rapideces entre c y $c + dc$, con N, c, dc y las constantes A y β. La ecuación (4.34) es una forma de la distribución de Maxwell y es la solución al problema planteado al comienzo de esta sección. Antes de poder utilizar la ecuación (4.34) es necesario evaluar las constantes A y β.

*4.7 INTERLUDIO MATEMATICO

En la teoría cinética de los gases trabajamos con integrales del tipo general:

$$I_n(\beta) = \int_0^\infty x^{2n+1} e^{-\beta x^2}\,dx \qquad (\beta > 0; n > -1). \tag{4.35}$$

Si hacemos la sustitución $y = \beta x^2$, la integral se reduce a la forma

$$I_n(\beta) = \tfrac{1}{2}\beta^{-(n+1)} \int_0^\infty y^n e^{-y}\,dy.$$

Sin embargo, la función factorial $n!$ está definida por

$$n! = \int_0^\infty y^n e^{-y}\, dy \qquad (n > -1), \tag{4.36}$$

de modo que

$$I_n(\beta) = \int_0^\infty x^{2n+1} e^{-\beta x^2}\, dx = \tfrac{1}{2}(n!)\beta^{-(n+1)}. \tag{4.37}$$

Las integrales de orden superior pueden obtenerse por diferenciación de las de orden menor; diferenciando la ecuación (4.37) en función de β, tenemos

$$\frac{dI_n(\beta)}{d\beta} = -\int_0^\infty x^{2n+3} e^{-\beta x^2}\, dx = -\tfrac{1}{2}[(n+1)!]\beta^{-(n+2)} = -I_{n+1}(\beta),$$

o bien

$$I_{n+1}(\beta) = -\frac{dI_n(\beta)}{d\beta}. \tag{4.38}$$

Suelen presentarse dos casos.

Caso I. $n = 0$ o un entero positivo.

En este caso aplicamos la ecuación (4.37) directamente para evitar dificultades. El miembro menor es

$$I_0(\beta) = \tfrac{1}{2}\beta^{-1}.$$

Todos los demás miembros pueden obtenerse a partir de la ecuación (4.37) o diferenciando $I_0(\beta)$ y aplicando la ecuación (4.38).

Caso II. $n = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ o $n = m - \frac{1}{2}$, donde $m = 0$ o un entero positivo.

En este caso también podemos usar directamente la ecuación (4.37), pero tendremos problemas a menos que conozcamos la función factorial para valores semienteros del argumento. Si $n = m - \frac{1}{2}$, la función toma la forma

$$I_{m-1/2}(\beta) = \int_0^\infty x^{2m} e^{-\beta x^2}\, dx = \tfrac{1}{2}[(m - \tfrac{1}{2})!]\beta^{-(m+1/2)}. \tag{4.39}$$

Cuando $m = 0$, tenemos

$$I_{-1/2}(\beta) = \int_0^\infty e^{-\beta x^2}\, dx = \beta^{-1/2} \int_0^\infty e^{-y^2}\, dy = \beta^{-1/2} I_{-1/2}(1), \tag{4.40}$$

donde en la segunda expresión se ha usado $x = \beta^{-1/2} y$. Comparando este resultado con el último miembro de la ecuación (4.39), encontramos que

$$I_{-1/2}(1) = \int_0^\infty e^{-y^2}\, dy = \tfrac{1}{2}(-\tfrac{1}{2})!. \tag{4.41}$$

La integral, $I_{-1/2}(1)$, no puede evaluarse con métodos elementales. Procedemos escribiendo la integral en dos formas

$$I_{-1/2}(1) = \int_0^\infty e^{-x^2}\,dx \qquad \text{y} \qquad I_{-1/2}(1) = \int_0^\infty e^{-y^2}\,dy,$$

luego las multiplicamos para obtener

$$I^2_{-1/2}(1) = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(x^2+y^2)}\,dx\,dy.$$

La integración es sobre el área del primer cuadrante; cambiamos variables: $r^2 = x^2 + y^2$ y sustituimos $dx\,dy$ por el elemento de área en coordenadas polares $r\,d\phi\,dr$. Para cubrir el primer cuadrante integramos ϕ de cero a $\pi/2$ y r de 0 a ∞: la integral se transforma en

$$I^2_{-1/2}(1) = \int_0^{\pi/2} d\phi \int_0^\infty e^{-r^2} r\,dr = \frac{\pi}{2}\left(\frac{1}{2}\right)\int_0^\infty e^{-r^2}\,d(r^2) = \frac{\pi}{4}\int_0^\infty e^{-y}\,dy.$$

La última integral es igual a $0! = 1$; por tanto, extrayendo la raíz cuadrada de ambos miembros, tenemos

$$I_{-1/2}(1) = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi}. \tag{4.42}$$

Comparando las ecuaciones (4.41) y (4.42), se sigue que $(-\frac{1}{2})! = \sqrt{\pi}$; y a partir de las ecuaciones (4.40) y (4.42),

$$I_{-1/2}(\beta) = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi}\,\beta^{-1/2}.$$

Derivando y aplicando la ecuación (4.38), obtenemos

$$I_{1/2}(\beta) = -\frac{dI_{-1/2}}{d\beta} = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi}(\tfrac{1}{2}\beta^{-3/2})$$

y

$$I_{3/2}(\beta) = -\frac{dI_{1/2}}{d\beta} = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi}(\tfrac{1}{2}\cdot\tfrac{3}{2}\beta^{-5/2}).$$

La repetición de este procedimiento establece finalmente

$$I_{m-1/2}(\beta) = \int_0^\infty x^{2m} e^{-\beta x^2}\,dx = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi}\,\frac{(2m)!}{2^{2m}m!}\,\beta^{-(m+1/2)}. \tag{4.43}$$

Comparando este resultado con la ecuación (4.39), obtenemos el interesante resultado para factoriales semienteros

$$(m - \tfrac{1}{2})! = \sqrt{\pi}\,\frac{(2m)!}{2^{2m}m!}. \tag{4.44}$$

La tabla 4.1 reúne las fórmulas empleadas más a menudo.

Tabla 4.1
Integrales que se presentan en la teoría cinética de los gases

(1) $\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\beta x^2}\,dx = 2\int_{0}^{\infty} x^{2n} e^{-\beta x^2}\,dx$

(2) $\int_{0}^{\infty} e^{-\beta x^2}\,dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\beta^{-1/2}$

(3) $\int_{0}^{\infty} x^2 e^{-\beta x^2}\,dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\frac{1}{2}\beta^{-3/2}$

(4) $\int_{0}^{\infty} x^4 e^{-\beta x^2}\,dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\frac{3}{4}\beta^{-5/2}$

(5) $\int_{0}^{\infty} x^{2n} e^{-\beta x^2}\,dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}\,\frac{(2n)!\beta^{-(n+1/2)}}{2^{2n}n!}$

(6) $\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n+1} e^{-\beta x^2}\,dx = 0$

(7) $\int_{0}^{\infty} x e^{-\beta x^2}\,dx = \frac{1}{2}\beta^{-1}$

(8) $\int_{0}^{\infty} x^3 e^{-\beta x^2}\,dx = \frac{1}{2}\beta^{-2}$

(9) $\int_{0}^{\infty} x^5 e^{-\beta x^2}\,dx = \beta^{-3}$

(10) $\int_{0}^{\infty} x^{2n+1} e^{-\beta x^2}\,dx = \frac{1}{2}(n!)\beta^{-(n+1)}$

*4.7.1 Función de error

Con frecuencia tenemos ocasión de emplear integrales del tipo del caso II anterior en la cual el límite superior no se extiende hasta el infinito sino sólo hasta un valor finito. Estas integrales están relacionadas con la función de error (fer). La definimos

$$\text{fer}\,(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{0}^{x} e^{-u^2}\,du. \tag{4.45}$$

Si el límite superior se extiende hasta $x \to \infty$, la integral es $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$, de manera que

$$\text{fer}\,(\infty) = 1.$$

Por tanto, a medida que x varía de cero a infinito, fer (x) varía de cero a la unidad. Si en ambos lados de la definición añadimos la integral de x a ∞ multiplicada por $2/\sqrt{\pi}$, tenemos

$$\text{fer}\,(x) + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{x}^{\infty} e^{-u^2}\,du = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[\int_{0}^{x} e^{-u^2}\,du + \int_{x}^{\infty} e^{-u^2}\,du\right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{0}^{\infty} e^{-u^2}\,du = 1.$$

Por tanto,

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{x}^{\infty} e^{-u^2}\,du = 1 - \text{fer}\,(x).$$

Definimos la función de error conjunta, ferc (x), mediante

$$\text{ferc}\,(x) = 1 - \text{fer}\,(x). \tag{4.46}$$

Entonces,

$$\int_{x}^{\infty} e^{-u^2}\,du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\,\text{ferc}\,(x). \tag{4.47}$$

En la tabla 4.2 se dan algunos valores de la función de error.

Tabla 4.2
Función de error

$$\text{fer}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2}\, du$$

x	fer (x)	x	fer (x)	x	fer (x)
0,00	0,000	0,80	0,742	1,60	0,976
0,10	0,112	0,90	0,797	1,70	0,984
0,20	0,223	1,00	0,843	1,80	0,989
0,30	0,329	1,10	0,880	1,90	0,993
0,40	0,428	1,20	0,910	2,00	0,995
0,50	0,521	1,30	0,934	2,20	0,998
0,60	0,604	1,40	0,952	2,40	0,9993
0,70	0,678	1,50	0,966	2,50	0,9996

4.8 EVALUACION DE A y β

Las constantes A y β se determinan exigiendo que la distribución de valores correctos para el número total de moléculas y para la energía cinética promedio. El número total de moléculas se obtiene sumando dn_c para todos los valores posibles de c entre cero e infinito:

$$N = \int_{c=0}^{c=\infty} dn_c. \tag{4.48}$$

La energía cinética promedio se calcula multiplicando la energía cinética, $\frac{1}{2}mc^2$, por el número de moléculas que tienen esa energía, dn_c, sumando para todos los valores de c, y dividiendo por N, el número total de moléculas:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\displaystyle\int_{c=0}^{c=\infty} \tfrac{1}{2}mc^2\, dn_c}{N}. \tag{4.49}$$

Las ecuaciones (4.48) y (4.49) determinan A y β.

Sustituyendo dn_c en la ecuación (4.48) por el valor dado en la ecuación (4.34), tenemos

$$N = \int_0^\infty 4\pi N A^3 e^{-\beta c^2} c^2\, dc.$$

Dividiendo por N y sacando las constantes de la integral, tenemos

$$1 = 4\pi A^3 \int_0^\infty c^2 e^{-\beta c^2}\, dc.$$

A partir de la tabla 4.1 tenemos $\int_0^\infty c^2 e^{-\beta c^2}\, dc = \pi^{1/2}/4\beta^{3/2}$. Por tanto, $1 = 4\pi A^3 \pi^{1/2}/4\beta^{3/2}$. Y finalmente,

$$A^3 = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}, \tag{4.50}$$

que da el valor de A^3 en función de β.

En la segunda condición [Ec. (4.49)] aplicamos el valor para dn_c a partir de la ecuación (4.34):

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{2} mc^2 4\pi N A^3 e^{-\beta c^2} c^2\, dc}{N}.$$

Empleando la ecuación (4.50), tenemos

$$\langle \epsilon \rangle = 2\pi m \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^\infty c^4 e^{-\beta c^2}\, dc.$$

A partir de la tabla 4.1, tenemos $\int_0^\infty c^4 e^{-\beta c^2}\, dc = 3\pi^{1/2}/8\beta^{5/2}$. Por tanto, $\langle \epsilon \rangle$ se transforma en $\langle \epsilon \rangle = 3m/4\beta$, y, por consiguiente,

$$\beta = \frac{3m}{4\langle \epsilon \rangle}, \tag{4.51}$$

que expresa a β en función de la energía cinética promedio por molécula $\langle \epsilon \rangle$. Sin embargo, la ecuación (4.13) relaciona la energía promedio por molécula con la temperatura:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2}\left(\frac{R}{N_A}\right) T = \tfrac{3}{2} kT. \tag{4.13a}$$

La constante del gas por molécula es la constante de Boltzmann, $k = R/N_A = 1{,}3807 \times \times 10^{-23}$ J/K. Aplicando esta relación en la ecuación (4.51), tenemos β explícitamente en función de m y T.

$$\beta = \frac{m}{2kT}. \tag{4.52}$$

Empleando la ecuación (4.52) en (4.50), tenemos

$$A^3 = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}, \qquad A = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}. \tag{4.53}$$

Empleando las ecuaciones (4.52) y (4.53) para β y A^3 en la ecuación (4.34), obtenemos la distribución de Maxwell de forma explícita:

$$dn_c = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2kT}\, dc. \tag{4.54}$$

La distribución de Maxwell expresa el número de moléculas que tienen rapideces entre c y $c + dc$ en función del número total de moléculas presente, de la masa de las moléculas, de la temperatura y de la velocidad. (Para simplificar los cálculos con la distribución de Maxwell, hay que tener en cuenta la relación $m/k = M/R$, donde M es la masa molar.) La distribución de Maxwell suele representarse con la función $(1/N)(dn_c/dc)$ como ordenada y c como abscisa. La fracción de moléculas en el intervalo de rapideces c a $c + dc$ es dn_c/N; dividiendo esto entre dc, tenemos la fracción de las moléculas en este intervalo de rapideces por unidad de amplitud del intervalo.

$$\frac{1}{N}\frac{dn_c}{dc} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} c^2 e^{-mc^2/2kT}. \tag{4.55}$$

La gráfica de la función para dos temperaturas se ilustra en la figura 4.9.

La función que se muestra en la figura 4.9 es la probabilidad de encontrar una molécula con una rapidez entre c y $c + dc$, dividida entre la amplitud dc del intervalo. Hablando en términos generales, la ordenada es la probabilidad de encontrar una molécula que tenga una rapidez entre c y $(c + 1)$ m/s. La curva es parabólica cerca del origen, ya que el factor c^2 es dominante en esta región y la función exponencial casi igual a la unidad; para valores altos de c, la función exponencial domina el comportamiento de la función, ocasionando la rápida disminución de valor. Como consecuencia del comportamiento opuesto de los dos factores, la función producto tiene un máximo a la rapidez c_{mp}. Esta rapidez se denomina la *rapidez más probable*, ya que corresponde al máximo en la curva de probabilidad; c_{mp} puede calcularse diferenciando la función de la parte derecha de la ecuación (4.55) y haciendo la derivada igual a cero para encontrar la ubicación de las tangentes horizontales. Este procedimiento da

$$ce^{-mc^2/2kT}\left(2 - \frac{mc^2}{kT}\right) = 0.$$

La curva tiene tres tangentes horizontales: en $c = 0$; en $c \to \infty$, cuando $\exp(-\frac{1}{2}mc^2/kT) = 0$; y cuando $2 - mc^2/kT = 0$. Esta última condición determina c_{mp}:

$$c_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \tag{4.56}$$

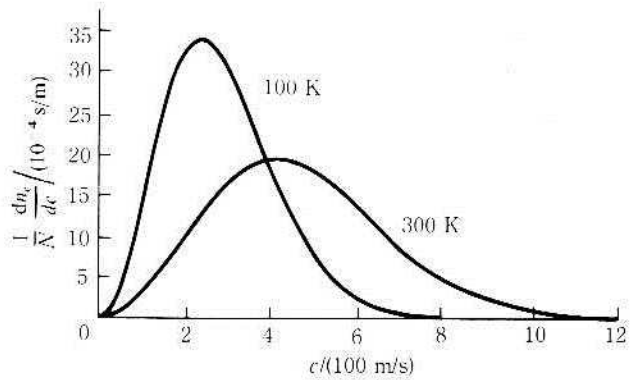


Fig. 4.9 Distribución de Maxwell para el nitrógeno a dos temperaturas.

La figura 4.9 indica que la probabilidad de encontrar moléculas con velocidades muy altas o muy bajas es casi cero. La mayoría de las moléculas tienen rapideces próximas a c_{mp} en la mitad del intervalo de c.

La figura 4.9 también muestra que un aumento de temperatura ensancha la distribución de la rapidez y desplaza el máximo a valores más altos de c. El área bajo las dos curvas de la figura 4.9 tiene que ser la misma, ya que es igual a la unidad en ambos casos. Esto exige que la curva sea más ancha a medida que aumenta la temperatura. La distribución de la rapidez depende también de la masa de la molécula. A la misma temperatura un gas pesado tiene una distribución de rapideces más angosta que un gas ligero.

La aparición de la temperatura como parámetro de la distribución produce otra interpretación de la todavía misteriosa noción de temperatura. En sentido amplio, la temperatura es una medida de la amplitud de la distribución de la rapidez. Si por algún medio logramos estrechar la distribución, descubriremos que baja la temperatura del sistema. Al cero absoluto, la distribución llega a ser infinitamente estrecha; todas las moléculas tienen la misma energía cinética, cero.

4.9 CALCULO DE VALORES MEDIOS USANDO LA DISTRIBUCION DE MAXWELL

A partir de la distribución de Maxwell, puede calcularse el valor medio de cualquier cantidad que dependa de la rapidez. Si deseamos calcular el valor medio $\langle g \rangle$ de alguna función de la rapidez $g(c)$, multiplicamos la función $g(c)$ por dn_c, el número de moléculas que tienen la rapidez c; integrando para todos los valores de c de cero a infinito y dividiendo por el número total de moléculas del gas:

$$\langle g \rangle = \frac{\int_{c=0}^{c=\infty} g(c)\, dn_c}{N}. \tag{4.57}$$

4.9.1 Ejemplos de cálculos de valores medios

■ EJEMPLO 4.3 Como un ejemplo de la aplicación de la ecuación (4.57), podemos calcular la energía cinética promedio de las moléculas del gas; para este caso, $g(c) = \epsilon = \frac{1}{2}mc^2$. Así, la ecuación (4.57) se transforma en

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int_{c=0}^{c=\infty} \frac{1}{2}mc^2\, dn_c}{N},$$

que es idéntica a la ecuación (4.49). Si sustituimos dn_c por su valor e integramos, encontramos que $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2}kT$, como era de esperar, ya que usamos esta relación para determinar la constante β en la función de distribución.

■ EJEMPLO 4.4 Otro valor medio importante es la rapidez promedio $\langle c \rangle$. Empleando la ecuación (4.57), tenemos

$$\langle c \rangle = \frac{\int_{c=0}^{c=\infty} c\, dn_c}{N}.$$

Aplicando el valor de dn_c a partir de la ecuación (4.54), tenemos

$$\langle c \rangle = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty c^3 e^{-mc^2/2kT}\, dc.$$

Puede obtenerse la integral a partir de la tabla 4.1 o puede evaluarse por métodos elementales mediante el cambio de variables: $x = \frac{1}{2}mc^2/kT$. Esta sustitución da

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \int_0^\infty x e^{-x}\, dx.$$

Pero $\int_0^\infty xe^{-x}\, d = 1$; por tanto,

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \tag{4.58}$$

Debe observarse que la rapidez promedio no es igual a la rapidez rcm, $c_{\text{rcm}} = (3kT/m)^{1/2}$, sino algo menor. La rapidez más probable, $c_{\text{mp}} = (2kT/m)^{1/2}$, es aún más baja. La rapidez rcm se presenta con más frecuencia en los cálculos fisicoquímicos.

Debido a que las rapideces de las moléculas están distribuidas podemos hablar de la desviación de la rapidez de una molécula a partir del valor medio, $\delta = c - \langle c \rangle$. La desviación promedio respecto al valor medio es, por supuesto, cero. Sin embargo, el cuadrado de las desviaciones del valor medio, $\delta^2 = (c - \langle c \rangle)^2$ tiene un valor medio diferente de cero. Esta cantidad nos da una medida de la amplitud de la distribución. El cálculo de esta clase de valores medios (Problemas 4.7 y 4.8) nos da un conocimiento importante del significado de la temperatura, sobre todo en el caso de la distribución de la energía.

*4.10 LA DISTRIBUCION DE MAXWELL COMO UNA DISTRIBUCION DE ENERGIA

La distribución de rapideces, ecuación (4.54), puede transformarse en distribución de energías. La energía cinética de una molécula es $\epsilon = \frac{1}{2}mc^2$. Entonces, $c = (2/m)^{1/2}\epsilon^{1/2}$. Diferenciando, obtenemos $dc = (1/2m)^{1/2}\epsilon^{-1/2}\, d\epsilon$. El intervalo de energía $d\epsilon$ corresponde al intervalo de rapidez dc y, por tanto, el número de partículas dn_c en el intervalo de rapidez corresponde al número de partículas dn_ϵ en el intervalo de energías. Reemplazando c y dc en la distribución de velocidad por sus equivalentes en las ecuaciones respectivas, obtenemos la distribución de energía

$$dn_\epsilon = 2\pi N\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/kT}\, d\epsilon, \tag{4.59}$$

donde dn_ϵ es el número de moléculas que tienen energías cinéticas entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$. Esta forma de función de distribución está representada como una función de ϵ en la figura 4.10(a). Debe observarse la forma diferente de esta curva comparada con la de la distribución de la rapidez. En particular, la distribución de energía tiene una tangente vertical en el origen y así aumenta más rápido que la distribución de velocidad que

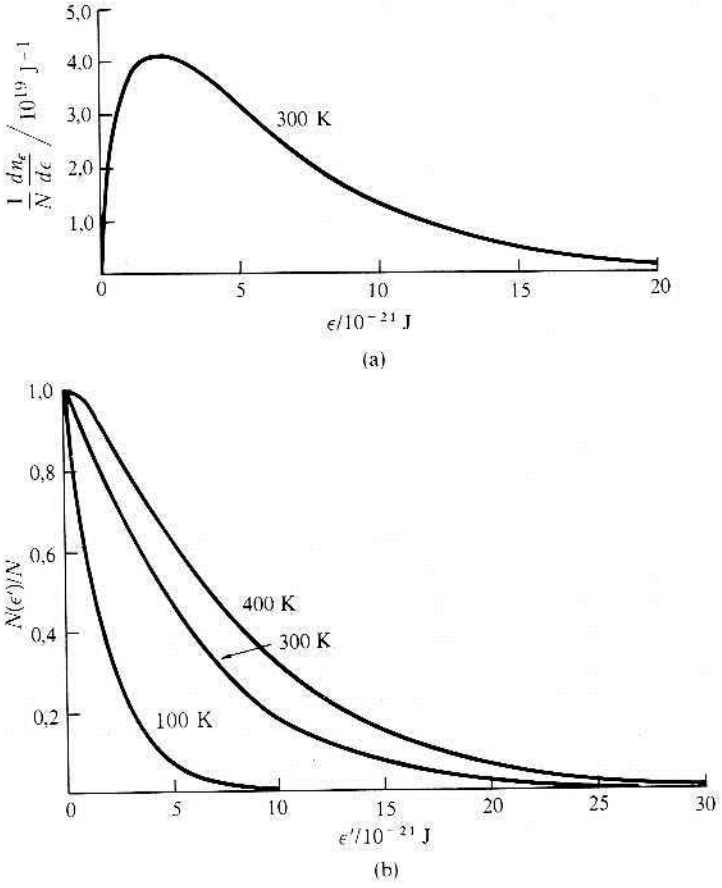


Fig. 4.10 (a) Distribución de energía a 300 K. (b) Fracción de moléculas con energías mayores que ϵ'.

parte con una tangente horizontal. Después del máximo, la distribución de energía cae más suavemente que la distribución de velocidad. Como es normal, la distribución es más amplia a temperaturas más altas, ya que hay una mayor proporción de moléculas con energías más altas. Como antes, las áreas bajo las curvas para diferentes temperaturas deben ser las mismas.

Es a menudo importante conocer qué fracción de las moléculas de un gas tienen energías cinéticas que sobrepasan un valor específico ϵ'. Esta cantidad se calcula a partir de la función de distribución. Supongamos que $N(\epsilon')$ es el número de moléculas con energías mayores que ϵ'. Entonces $N(\epsilon')$ es la suma de los números de moléculas en el intervalo de energía por encima de ϵ'.

$$N(\epsilon') = \int_{\epsilon'}^{\infty} dn_\epsilon. \tag{4.60}$$

La fracción de moléculas con energías superiores a ϵ' es $N(\epsilon')/N$; aplicando esta expresión en la ecuación (4.59) para el integrando de la ecuación (4.60), la fracción se transforma en

$$\frac{N(\epsilon')}{N} = 2\pi\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \int_{\epsilon'}^{\infty} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/kT}\, d\epsilon. \tag{4.61}$$

Las sustituciones

$$\epsilon = kTx^2, \qquad d\epsilon = kT\, d(x^2), \qquad \epsilon^{1/2} = (kT)^{1/2}x,$$

reducen la ecuación (4.61) a

$$\frac{N(\epsilon')}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\epsilon'/kT}}^{\infty} xe^{-x^2}\, d(x^2) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\epsilon'/kT}}^{\infty} x\, d(e^{-x^2}).$$

Integrando por partes, tenemos

$$\frac{N(\epsilon')}{N} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[xe^{-x^2} \Big|_{\sqrt{\epsilon'/kT}}^{\infty} - \int_{\sqrt{\epsilon'/kT}}^{\infty} e^{-x^2}\, dx \right],$$

$$\frac{N(\epsilon')}{N} = 2\left(\frac{\epsilon'}{\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\epsilon'/kT} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\epsilon'/kT}}^{\infty} e^{-x^2}\, dx. \tag{4.62}$$

La integral de la ecuación (4.62) puede expresarse con base en la función de error conjunta definida en la ecuación (4.47)

$$\frac{N(\epsilon')}{N} = 2\left(\frac{\epsilon'}{\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\epsilon'/kT} + \operatorname{ferc}(\sqrt{\epsilon'/kT}). \tag{4.63}$$

Sin embargo, si la energía ϵ' es mucho mayor que kT, el valor de la integral en la ecuación (4.62) es casi cero (debido a que el área bajo la curva del integrando es muy pequeña a partir de un valor grande del límite inferior hasta el infinito). En este caso importante, la ecuación (4.62) se transforma en

$$\frac{N(\epsilon')}{N} = 2\left(\frac{\epsilon'}{\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\epsilon'/kT}, \qquad \epsilon' \gg kT. \tag{4.64}$$

La ecuación (4.64) tiene la característica de que el miembro derecho varía bastante rápido con la temperatura, en especial a bajas temperaturas. La figura 4.10(b) indica la variación de $N(\epsilon')/N$ con ϵ' a tres temperaturas calculadas con ayuda de la ecuación (4.62). La figura 4.10(b) también indica gráficamente que la fracción de moléculas con energías mayores que ϵ' aumenta de forma clara con la temperatura, sobre todo si ϵ' se encuentra en el intervalo de energías altas. Esta propiedad de los gases, líquidos y sólidos, tiene especial significado en relación con el aumento de las velocidades de las reacciones químicas al subir la temperatura. Puesto que solamente las moléculas que tienen más de cierto mínimo de energía pueden reaccionar químicamente, y como la fracción de moléculas con energías que sobrepasan este valor mínimo aumenta con la temperatura según la ecuación (4.62), la velocidad de una reacción química aumenta con la temperatura*.

* Siendo comparables otras condiciones, la velocidad de una reacción química depende de la temperatura por el factor $Ae^{-\epsilon_a/kT}$, donde A es una constante y ϵ_a una energía característica. Nótese la similitud con el lado derecho de la ecuación (4.64).

4.11 VALORES MEDIOS DE COMPONENTES INDIVIDUALES; EQUIPARTICION DE ENERGIA

Es instructivo calcular los promedios de las componentes individuales de la velocidad. Para lograrlo, lo más adecuado es emplear la distribución de Maxwell según la ecuación (4.30). El valor medio de u está dado entonces por una ecuación análoga a la ecuación (4.57):

$$\langle u \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} u\, dn_{uvw}}{N}.$$

La integración se efectúa para todos los valores posibles de las tres componentes; nótese que cualquier componente puede tener cualquier valor de menos infinito a más infinito. Empleando dn_{uvw} de la ecuación (4.30), obtenemos

$$\begin{aligned}\langle u \rangle &= A^3 \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} u e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)}\, du\, dv\, dw \\ &= A^3 \int_{-\infty}^{\infty} u e^{-\beta u^2}\, du \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v^2}\, dv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta w^2}\, dw. \end{aligned} \tag{4.65}$$

Por la fórmula (6) de la tabla 4.1, la primera integral del lado derecho de la ecuación (4.65) es cero; por tanto, $\langle u \rangle = 0$. El mismo resultado se obtiene para el valor medio de las otras componentes:

$$\langle u \rangle = \langle v \rangle = \langle w \rangle = 0. \tag{4.66}$$

La razón de que el promedio de cualquier componente individual sea cero es físicamente evidente. Si el promedio de una componente cualquiera tuviese un valor distinto de cero, correspondería a un movimiento neto de toda la masa del gas en esa dirección particular; el presente análisis se aplica sólo a gases en reposo.

La función de distribución para la componente x puede escribirse [véanse las ecuaciones (4.20), (4.29), (4.52) y (4.53)] como

$$\frac{1}{N}\frac{dn_u}{du} = f(u^2) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mu^2/2kT}, \tag{4.67}$$

la cual está representada en la figura 4.11. Es la simetría de la función respecto al origen de u lo que conduce a la anulación de $\langle u \rangle$. La interpretación de la temperatura como una medida de la amplitud de la distribución está claramente ilustrada por las dos curvas de la figura 4.11. El área bajo cada una de las dos curvas tiene el mismo valor, la unidad. La probabilidad de encontrar una molécula con velocidad u es la misma que la de encontrar una con velocidad $-u$; esto se afirmó en la elección original de la función como dependiente sólo de u^2.

Aunque el valor medio de la componente de la velocidad en cualquier dirección es cero, como igual número de moléculas tienen componentes u y $-u$, el valor medio de la energía cinética asociado con una componente particular es positivo. Las moléculas con una componente de velocidad u contribuyen con $\frac{1}{2}mu^2$ al promedio y aquellas con $-u$ contribuyen con $\frac{1}{2}m(-u)^2 = \frac{1}{2}mu^2$. Las contribuciones de partículas que se mueven en

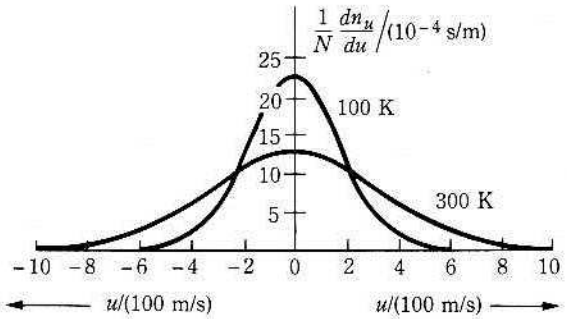


Fig. 4.11 Distribución de la componente x para el nitrógeno.

direcciones opuestas se suman al promediar la energía, mientras que al promediar la componente de la velocidad, las contribuciones se anulan exactamente. Para calcular el valor medio de $\epsilon_x = \frac{1}{2}mu^2$, aplicamos la distribución de Maxwell como antes.

$$\langle \epsilon_x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2}mu^2\, dn_{uvw}}{N}.$$

Empleando la ecuación (4.30), tenemos

$$\langle \epsilon_x \rangle = \tfrac{1}{2}mA^3 \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-\beta(u^2+v^2+w^2)}\, du\, dv\, dw$$

$$= \tfrac{1}{2}mA^3 \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-\beta u^2}\, du \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v^2}\, dv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta w^2}\, dw.$$

Usando las fórmulas (1) y (2) de la tabla 4.1, tenemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v^2}\, dv = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta w^2}\, dw = \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{1/2},$$

y por las fórmulas (1) y (3) de la tabla 4.1,

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-\beta u^2}\, du = \frac{\pi^{1/2}}{2\beta^{3/2}} = \frac{1}{2\beta}\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{1/2}.$$

La introducción de estos valores para las integrales nos conduce a

$$\langle \epsilon_x \rangle = \tfrac{1}{2}mA^3\left(\frac{1}{2\beta}\right)\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{1/2}\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{1/2}\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{1/2} = \frac{mA^3}{4\beta}\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2}.$$

Empleando el valor de A^3 a partir de la ecuación (4.53) y el valor para β de la ecuación (4.52), obtenemos finalmente

$$\langle \epsilon_x \rangle = \tfrac{1}{2}kT.$$

El mismo resultado puede obtenerse para $\langle \epsilon_y \rangle$ y $\langle \epsilon_z \rangle$; por tanto,

$$\langle \epsilon_x \rangle = \langle \epsilon_y \rangle = \langle \epsilon_z \rangle = \tfrac{1}{2}kT. \tag{4.68}$$

Puesto que la energía cinética total promedio es la suma de los tres términos, su valor es $\frac{3}{2}kT$, el valor dado por la ecuación (4.13a):

$$\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_x \rangle + \langle \epsilon_y \rangle + \langle \epsilon_z \rangle = \tfrac{1}{2}kT + \tfrac{1}{2}kT + \tfrac{1}{2}kT = \tfrac{3}{2}kT. \tag{4.69}$$

La ecuación (4.68) expresa la importante ley de *equipartición de la energía*. Esta ley establece que la energía total promedio está igualmente dividida entre las tres componentes independientes del movimiento que se denominan *grados de libertad*. La molécula tiene tres grados traslacionales de libertad. La ley de la equipartición puede formularse de la manera siguiente: si la energía de la molécula *individual* puede expresarse como una suma de términos, cada uno de los cuales es proporcional al cuadrado, bien de una componente de la velocidad o de una coordenada, entonces cada uno de esos términos cuadráticos contribuye con $\frac{1}{2}kT$ a la energía *promedio*. Por ejemplo, en un gas, la energía translacional de las moléculas individuales es

$$\epsilon = \tfrac{1}{2}mu^2 + \tfrac{1}{2}mv^2 + \tfrac{1}{2}mw^2. \tag{4.70}$$

Como cada término es proporcional al cuadrado de una componente de velocidad, cada uno contribuye con $\frac{1}{2}kT$ a la energía promedio; por tanto,

$$\langle \epsilon \rangle = \tfrac{1}{2}kT + \tfrac{1}{2}kT + \tfrac{1}{2}kT = \tfrac{3}{2}kT. \tag{4.71}$$

4.12 EQUIPARTICION DE ENERGIA Y CUANTIZACION

Un sistema mecánico consistente en N partículas se describe especificando tres coordenadas para cada partícula, o sea, un total de $3N$ coordenadas. Así, hay $3N$ componentes independientes del movimiento, o grados de libertad, en un sistema de estas características. Si las N partículas están unidas formando una molécula poliatómica, entonces se escogen adecuadamente las $3N$ coordenadas y componentes del movimiento como sigue:

Traslacional. Tres coordenadas describen la posición del centro de masa; el movimiento en estas coordenadas corresponde a la traslación de la molécula como un todo. La energía almacenada debida a este tipo de movimiento es sólo cinética, $\epsilon_{\text{trans}} = \frac{1}{2}mu^2 + \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}mw^2$. Cada uno de estos términos contiene el cuadrado de una componente de velocidad y, por tanto, como vimos antes, cada uno contribuye con $\frac{1}{2}kT$ a la energía promedio.

Rotacional. Se necesitan dos ángulos para describir la orientación de una molécula lineal en el espacio y tres para una no lineal. El movimiento en estas coordenadas corresponde a la rotación de dos ejes (molécula lineal) o tres ejes (molécula no lineal) en el espacio. La forma de la ecuación para la energía de rotación es

$$\epsilon_{\text{rot}} = \tfrac{1}{2}I\omega_x^2 + \tfrac{1}{2}I\omega_y^2 \qquad \text{(molécula lineal)},$$

$$\epsilon_{\text{rot}} = \tfrac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \tfrac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \tfrac{1}{2}I_z\omega_z^2 \qquad \text{(moléculas no lineales)},$$

donde ω_x, ω_y y ω_z son velocidades angulares e I_x, I_y e I_z son los momentos de inercia alrededor de los ejes x, y y z, respectivamente. (En el caso lineal, $I_x = I_y = I$.) Puesto que cada término de la expresión de energía es proporcional al cuadrado de una componente de velocidad, cada término contribuirá con $\frac{1}{2}kT$ de energía en promedio. Por tanto, la energía rotacional promedio de las moléculas lineales es $\frac{2}{2}kT$, y $\frac{3}{2}kT$, para las no lineales. Los modos rotacionales de una molécula diatómica se ilustran en la figura 4.12.

Vibracional. Quedan $3N - 5$ coordenadas para las moléculas lineales, y $3N - 6$, para las no lineales. Estas coordenadas describen las distancias de enlace y los ángulos de enlace en la molécula. El movimiento de estas coordenadas corresponde a las vibraciones (alargamiento o flexión) de la molécula. Por tanto, las lineales tienen $3N - 5$ modos vibracionales, y las no lineales, $3N - 6$. Suponiendo que las vibraciones son armónicas, la energía de cada modo vibracional puede expresarse en la forma

$$\epsilon_{\text{vib}} = \tfrac{1}{2}\mu\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \tfrac{1}{2}\mathcal{k}(r - r_0)^2,$$

donde μ es una masa apropiada, $\mathcal{k}$ es la constante de fuerza, r_0 es el valor de equilibrio de la coordenada r, y dr/dt, la velocidad. El primer término de esta expresión es la energía cinética y el segundo la potencial. Según la ley de equipartición, el primer término debe contribuir con $\frac{1}{2}kT$ a la energía promedio, ya que contiene una velocidad al cuadrado. Como el segundo término contiene el cuadrado de la coordenada $r - r_0$, debe contribuir también con $\frac{1}{2}kT$ a la energía promedio. Cada modo vibracional debe contribuir con $\frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$ a la energía promedio del sistema. Por tanto, la energía promedio de las vibraciones debe ser $(3N - 5)kT$ para moléculas lineales o $(3N - 6)kT$ para moléculas no lineales. La energía promedio total por molécula será

$$\langle \epsilon_t \rangle = \tfrac{3}{2}kT + \tfrac{2}{2}kT + (3N - 5)kT \qquad \text{(moléculas lineales)},$$
$$\langle \epsilon_t \rangle = \tfrac{3}{2}kT + \tfrac{3}{2}kT + (3N - 6)kT \qquad \text{(moléculas no lineales)}.$$

Si multiplicamos estos valores por N_A, el número de Avogadro, para convertir a energías promedio por mol, tenemos

Gases monoatómicos:

$$\overline{U} = \tfrac{3}{2}RT. \tag{4.72}$$

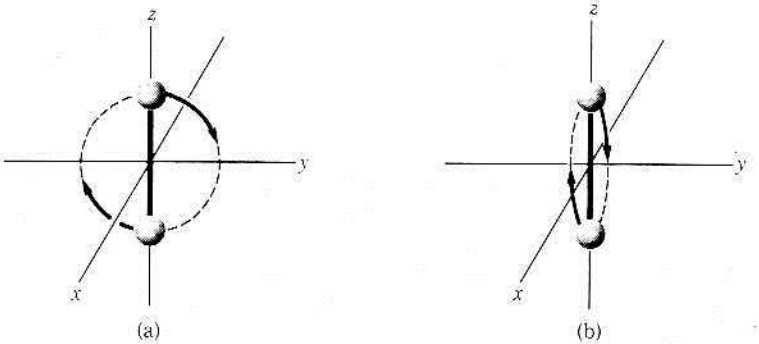


Fig. 4.12 Modos rotacionales de una molécula diatómica.
(a) Rotación alrededor del eje x. (b) Rotación alrededor del eje y.

Gases poliatómicos:

$$\bar{U} = \tfrac{3}{2}RT + \tfrac{2}{2}RT + (3N - 5)RT \qquad \text{(lineal)}, \tag{4.73}$$

$$\bar{U} = \tfrac{3}{2}RT + \tfrac{3}{2}RT + (3N - 6)RT \qquad \text{(no lineal)}. \tag{4.74}$$

Si se hace fluir calor en un gas mantenido a volumen constante, la energía del gas aumenta en la cantidad de energía suministrada por el flujo de calor. La razón entre el aumento en energía y el aumento en temperatura del sistema se define como la capacidad calorífica a volumen constante, C_v. Por tanto, por definición,

$$C_v \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{4.75}$$

Diferenciando las energías molares respecto a la temperatura, obtenemos las capacidades caloríficas molares $\bar{C}_v$, pronosticadas por la ley de equipartición.

Gases monoatómicos:

$$\bar{C}_v = \tfrac{3}{2}R. \tag{4.76}$$

Gases poliatómicos:

$$\bar{C}_v = \tfrac{3}{2}R + \tfrac{2}{2}R + (3N - 5)R \qquad \text{(lineal)}, \tag{4.77}$$

$$\bar{C}_v = \tfrac{3}{2}R + \tfrac{3}{2}R + (3N - 6)R \qquad \text{(no lineal)}. \tag{4.78}$$

Si examinamos los valores de las capacidades caloríficas, encontramos que para gases monoatómicos, $\bar{C}_v/R = 1{,}5000$, con un alto grado de precisión. Este valor es independiente de la temperatura en un intervalo amplio.

Si analizamos las capacidades caloríficas de los gases poliatómicos (Tabla 4.3), encontramos dos puntos de desacuerdo entre los datos y la predicción de la ley de equipartición. Las capacidades caloríficas observadas (1) son siempre sustancialmente menores que los valores pronosticados, y (2) dependen en gran medida de la temperatura. El principio de equipartición es una ley de la física clásica y estas discrepancias fueron una de las primeras señales de que la mecánica clásica no era adecuada para describir propiedades moleculares. Para ilustrar esta dificultad tomemos el caso de moléculas diatómicas, que son lineales de necesidad. Para moléculas diatómicas, $N = 2$, y a partir de la ley de equipartición obtenemos

$$\frac{\bar{C}_v}{R} = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + 1 = \frac{7}{2} = 3{,}5.$$

Con la excepción de H_2, los valores observados para moléculas diatómicas a temperatura ordinaria caen en el intervalo de 2,5 y 3,5, con bastantes moléculas en la vecindad de 2,50. Como el valor traslacional 1,5 se observa con tanta precisión para gases monoatómicos, sospechamos que la dificultad reside en el movimiento rotacional o en el vibracional. Cuando notamos que las moléculas no lineales poseen $\bar{C}_v/R > 3{,}0$ podemos reducir la dificultad al movimiento vibracional.

La explicación del comportamiento observado reside en el hecho de que el movimiento vibracional es cuantizado. La energía de un oscilador está restringida a ciertos

Tabla 4.3
Capacidades caloríficas de gases a 298,15 K

Monoatómicos

Especies	$\bar{C}_v/R$
He, Ne, Ar, Kr, Xe	1,5000

Diatómicos

Especies	$\bar{C}_v/R$	Especies	$\bar{C}_v/R$
H_2	2,468	F_2	2,78
N_2, HF, HBr, HCl	2,50	Cl_2	3,08
CO	2,505	ICl	3,26
HI	2,51	Br_2	3,33
O_2	2,531	IBr	3,37
NO	2,591	I_2	3,43

Triatómicos

Lineal	$\bar{C}_v/R$	No lineal	$\bar{C}_v/R$
CO_2	3,466	H_2O	3,038
N_2O	3,655	H_2S	3,09
COS	3,99	NO_2	3,56
CS_2	4,490	SO_2	3,79

Tetratómicos

Lineal	$\bar{C}_v/R$	No lineal	$\bar{C}_v/R$
C_2H_2	4,283	H_2CO	3,25
C_2N_2	6,844	NH_3	3,289
		HN_3	4,042
		P_4	7,05

valores discretos y no a otros. Este concepto se encuentra en contradicción con el oscilador clásico, que podía tener cualquier valor de energía. Ahora bien, en lugar de que las energías de los varios osciladores se hallen distribuidas sobre todo el intervalo de valores, los osciladores están distribuidos en los varios estados cuánticos (niveles de energía). El estado de menor energía se conoce como *estado fundamental;* los otros estados se llaman estados excitados. Los valores permisibles de la energía de un oscilador armónico están dados por la expresión

$$\epsilon_s = (s + \tfrac{1}{2})h\nu \qquad s = 0, 1, 2, \ldots, \tag{4.79}$$

donde s, el número cuántico, es cero o un entero positivo, h es la constante de Planck, $h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J s; y ν es la frecuencia clásica del oscilador, $\nu = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$, en la que k es la constante de fuerza y μ es la masa reducida del oscilador.

La ley de equipartición de la energía depende de la capacidad de dos moléculas que colisionan de intercambiar energía libremente entre varios modos de movimiento. Esta condición se satisface para ambos movimientos, traslacional y rotacional, ya que las moléculas pueden aceptar energía en estos modos en cualquier cantidad, por mínima que sea, sujeta sólo a las restricciones dinámicas de conservación de energía y momento lineal. Pero como el modo vibracional está cuantizado, sólo puede aceptar una cantidad de energía igual al cuanto vibracional, $h\nu$. Para una molécula como el oxígeno, este cuanto de energía es siete veces mayor que la energía traslacional promedio de las moléculas a 25 °C. Por tanto, la colisión entre dos moléculas con energías cinéticas promedio no puede elevar ninguna de las moléculas a estados vibracionales de mayor energía, ya que eso requeriría mayor energía que la que poseen. Consecuentemente, en esencia, todas las moléculas permanecen en el estado fundamental vibracional y el gas no muestra una capacidad calorífica vibracional. Cuando la temperatura es tan alta que la energía térmica promedio es comparable al cuanto vibracional, $h\nu$, la capacidad calorífica se acerca al valor predicho por la ley de equipartición. La temperatura requerida depende de la vibración específica.

*4.13 CALCULO DE LA CAPACIDAD CALORIFICA VIBRACIONAL

La distribución de los osciladores está regida por una ley exponencial (para su demostración, véase Sec. 29.1)

$$n_s = \frac{Ne^{-\epsilon_s/kT}}{Q}, \tag{4.80}$$

donde n_s es el número de osciladores con energía ϵ_s. La *función de partición*, Q, está determinada por la condición de que la suma del número de osciladores en todos los niveles de energía es el número total de osciladores, N. Es decir,

$$\sum_{s=0}^{\infty} n_s = N. \tag{4.81}$$

Sustituyendo n_s en la ecuación (4.80)

$$\sum_{s=0}^{\infty} \frac{Ne^{-\alpha\epsilon_s}}{Q} = N.$$

Entonces,

$$Q = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\alpha\epsilon_s}, \tag{4.82}$$

donde, por conveniencia matemática momentánea, hemos establecido $\alpha = 1/kT$.

La energía promedio se obtiene multiplicando la energía de cada nivel por el número en éste, sumando para todos los niveles y dividiendo por el número total de moléculas:

$$\langle\epsilon\rangle = \frac{\sum_{s=0}^{\infty} \epsilon_s n_s}{N}.$$

Reemplazando n_s/N por su valor en la ecuación (4.80), tenemos

$$\langle \epsilon \rangle = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\epsilon_s e^{-\alpha \epsilon_s}}{Q} = \frac{1}{Q} \sum_{s=0}^{\infty} \epsilon_s e^{-\alpha \epsilon_s}.$$

Si derivamos la ecuación (4.82) respecto a α, tenemos

$$\frac{dQ}{d\alpha} = -\sum_{s=0}^{\infty} \epsilon_s e^{-\alpha \epsilon_s}. \tag{4.83}$$

Utilizando este resultado en la expresión para $\langle \epsilon \rangle$, se reduce a

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{1}{Q}\frac{dQ}{d\alpha} = -\frac{d \ln Q}{d\alpha}. \tag{4.84}$$

Para evaluar Q, reemplazamos $\epsilon_s = (s - \frac{1}{2})h\nu$ en la expresión para Q:

$$Q = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\alpha h\nu (s+1/2)} = e^{-\alpha h\nu/2} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\alpha h\nu s} = e^{-\alpha h\nu/2} \sum_{s=0}^{\infty} x^s;$$

en la parte derecha hemos sustituido $x = e^{-\alpha h\nu}$. Pero $\sum_{s=0}^{\infty} x^s = 1 + x + x^2 + \cdots$, es el desarrollo en serie de $1/(1 - x)$; por tanto, tenemos

$$Q = \frac{e^{-\alpha h\nu/2}}{1 - x} = \frac{e^{-\alpha h\nu/2}}{1 - e^{-\alpha h\nu}}, \qquad \text{o bien} \qquad \ln Q = -\tfrac{1}{2}\alpha h\nu - \ln (1 - e^{-\alpha h\nu}).$$

Diferenciando, tenemos

$$\frac{d \ln Q}{d\alpha} = -\tfrac{1}{2}h\nu - \frac{h\nu e^{-\alpha h\nu}}{1 - e^{-\alpha h\nu}} = -\tfrac{1}{2}h\nu - \frac{h\nu}{e^{\alpha h\nu} - 1}.$$

Aplicando esta expresión en la ecuación (4.84) para $\langle \epsilon \rangle$, tenemos, después de determinar $\alpha = 1/kT$,

$$\langle \epsilon \rangle = \tfrac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{4.85}$$

La energía promedio está compuesta de la energía de punto cero $\frac{1}{2}h\nu$, que es la energía mínima posible para el oscilador cuántico, más un término que depende de la temperatura.

A temperatura muy baja, $h\nu/kT \gg 1$; por tanto, $\exp(h\nu/kT) \gg 1$, de modo que el segundo término es muy pequeño y

$$\langle \epsilon \rangle = \tfrac{1}{2}h\nu \qquad \text{y} \qquad \bar{C}_v = 0.$$

Efectivamente, todos los osciladores están en el estado cuántico más bajo con $s = 0$.

A temperaturas muy altas tales que $h\nu/kT \ll 1$, podemos desarrollar la función exponencial: $e^{h\nu/kT} \approx 1 + h\nu/kT$; entonces, $e^{h\nu/kT} - 1 \approx h\nu/kT$, y tenemos

$$\langle \epsilon \rangle = \tfrac{1}{2}h\nu + kT.$$

Para un mol,

$$\overline{U} = N_A \tfrac{1}{2}h\nu + RT \qquad \text{y} \qquad \overline{C}_v = R.$$

Por consiguiente, la capacidad calorífica vibracional sólo alcanza el valor clásico, R, a altas temperaturas.

Es común definir una temperatura característica $\theta = h\nu/k$ para cada oscilador. Entonces

$$\langle \epsilon \rangle = \tfrac{1}{2}h\nu + \frac{k\theta}{e^{\theta/T} - 1}, \tag{4.86}$$

$$\overline{U} = N_A \langle \epsilon \rangle = N_A \tfrac{1}{2}h\nu + \frac{R\theta}{e^{\theta/T} - 1}, \tag{4.87}$$

y

$$\frac{\overline{C}_v(\text{vib})}{R} = \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}. \tag{4.88}$$

La función del lado derecho de la ecuación (4.88) se denomina función de Einstein. La función de Einstein está representada como función de (T/θ) en la figura 4.13. Por tanto, para una molécula diatómica tenemos para la capacidad calorífica

$$\frac{\overline{C}_v}{R} = \frac{5}{2} + \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}.$$

En el caso de moléculas poliatómicas que tienen más de una vibración (por ejemplo, H_2O, que tiene tres vibraciones) hay tres frecuencias distintas y, por consiguiente, tres temperaturas características diferentes, de modo que la capacidad calorífica contiene tres diferentes funciones de Einstein,

$$\frac{\overline{C}_v}{R} = 3{,}0 + \left(\frac{\theta_1}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_1/T}}{(e^{\theta_1/T} - 1)^2} + \left(\frac{\theta_2}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_2/T}}{(e^{\theta_2/T} - 1)^2} + \left(\frac{\theta_3}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_3/T}}{(e^{\theta_3/T} - 1)^2}.$$

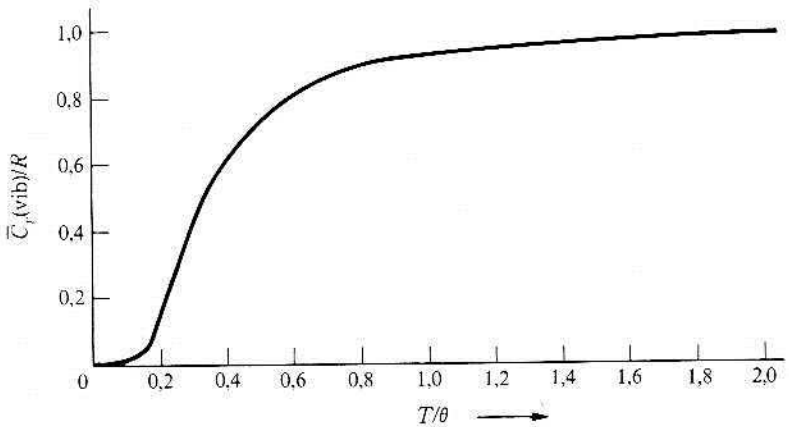


Fig. 4.13 Función de Einstein para $\overline{C}_v/R$ *versus* T/θ.

Los valores de las temperaturas características para algunas moléculas aparecen en la tabla 4.4.

Tabla 4.4
Valores de θ/K para varios gases

H_2	6210	Br_2	470
N_2	3340	I_2	310
O_2	2230	CO_2	$\theta_1 = 1890$
CO	3070		$\theta_2 = 3360$
NO	2690		$\theta_3 = \theta_4 = 954$
HCl	4140		
HBr	3700	H_2O	$\theta_1 = 5410$
HI	3200		$\theta_2 = 5250$
Cl_2	810		$\theta_3 = 2290$

Terrell L. Hill, *Introduction to Statistical-Thermodynamics*. Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Massachusetts, 1960.

*4.14 LEY DE DISTRIBUCION DE MAXWELL-BOLTZMANN

Hasta el momento se han analizado dos tipos de funciones de distribución: la distribución espacial de las moléculas en un campo gravitacional, o distribución de Boltzmann, y la distribución de la velocidad en un gas (distribución de Maxwell). Ambas pueden expresarse de forma combinada mediante la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann.

La fórmula barométrica rige la distribución espacial de las moléculas en un campo gravitacional según la ecuación

$$\tilde{N} = \tilde{N}_0 e^{-Mgz/RT}, \tag{4.89}$$

donde $\tilde{N}$ y $\tilde{N}_0$ son el número de partículas por centímetro cúbico a las alturas z y cero, respectivamente. La ley de distribución de Boltzmann rige la distribución espacial de cualquier sistema en el cual las partículas tienen una energía potencial que depende de la posición. Para cualquier campo potencial, la distribución de Boltzmann puede escribirse en la forma

$$\tilde{N} = \tilde{N}_0 e^{-\epsilon_p/kT}, \tag{4.90}$$

donde ϵ_p es la energía potencial de la partícula en el punto (x, y, z) y $\tilde{N}$ es el número de partículas por centímetro cúbico en esa posición.

Para el caso especial del campo gravitacional, $\epsilon_p = mgz$. Este valor de ϵ_p en la ecuación (4.90) la reduce a la ecuación (4.89), puesto que $m/k = M/R$.

La distribución combinada de velocidad y espacio se expresa

$$\frac{d\tilde{N}^*}{\tilde{N}_0} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} c^2 e^{-(mc^2/2+\epsilon_p)/kT}\, dc, \tag{4.91}$$

donde $d\tilde{N}^*$ es el número de partículas por centímetro cúbico en la posición (x, y, z) que tienen rapideces en el intervalo c a $c + dc$. La ecuación (4.91) es la distribución

Maxwell-Boltzmann, semejante a la distribución de Maxwell, excepto en que el factor exponencial contiene la energía total, cinética más potencial, de la molécula en lugar de la energía cinética solamente.

En cualquier posición específica en el espacio, ϵ_p tiene un valor constante definido y, por tanto, $\exp(-\epsilon_p/kT)$ es una constante. Entonces, el lado derecho de la ecuación (4.91) no es más que la distribución de Maxwell multiplicada por una constante. Esto significa que en cualquier posición, la distribución de rapideces es maxwelliana, a pesar del valor de la energía potencial en ese punto. Para un gas en un campo gravitacional, esto significa que aunque hay menos moléculas por metro cúbico a 50 km de altura que al nivel del suelo, la fracción de éstas que tienen rapideces en un intervalo dado es la misma en los dos niveles.

*4.15 VERIFICACION EXPERIMENTAL DE LA LEY DE DISTRIBUCION DE MAXWELL

La cantidad de evidencia indirecta sobre la exactitud de la ley de distribución de Maxwell es abrumadora. La relación entre la ley de distribución y la velocidad de una reacción química se mencionó antes brevemente (Sec. 4.10). Más adelante veremos que la forma funcional de la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura determinada por experimentación está en concordancia con la esperada según la distribución de Maxwell. Esta armonía puede considerarse como una evidencia indirecta de la exactitud de la distribución de Maxwell y de nuestras ideas sobre las velocidades de reacción.

Por razones de exposición supongamos que las rapideces no estuvieran distribuidas y que todas las moléculas se movieran con la misma velocidad. Consideremos ahora el efecto de un campo gravitacional sobre un gas en estas condiciones. Si al nivel del suelo todas las moléculas tuvieran la misma componente de velocidad vertical W, entonces todas tendrían una energía cinética $\frac{1}{2}mW^2$. La altura máxima que una molécula podría alcanzar sería aquella a la cual toda la energía cinética a nivel del suelo se convierte en energía potencial; esta altura H está determinada por la igualdad $mgH = \frac{1}{2}mW^2$, o $H = W^2/2g$. Ninguna molécula podría alcanzar una altura mayor que H, y si esta situación prevaleciera, la atmósfera tendría un límite superior bien definido. Además, la densidad de la atmósfera aumentaría con la altura sobre el nivel del suelo, ya que las moléculas a mayores niveles se mueven más lentamente y gastarían, por tanto, una mayor parte del tiempo en esos niveles superiores. Ninguna de esas predicciones es confirmada por la observación. La distribución de Maxwell expresa, sin embargo, que algunas moléculas tienen altas energías cinéticas y, por tanto, pueden alcanzar grandes alturas, pero la proporción de moléculas con estas energías tan altas es pequeña. La distribución de Maxwell predice que la densidad atmosférica disminuye con el aumento de la altura y que no hay límites superiores bien definidos.

Hasta el momento se han realizado varias determinaciones experimentales directas de la distribución de la velocidad que han demostrado la ley de Maxwell dentro del error experimental. En la figura 4.14 se muestra el diagrama del aparato empleado en uno de los métodos. El aparato se halla completamente encerrado en una cámara a alto vacío. Las moléculas salen a través de un agujero de la fuente S, son colimadas por medio de las ranuras y pasan luego a través de los dientes de la rueda C_1. Las ruedas dentadas C_1 y C_2 están montadas en el mismo eje, que rota rápidamente. Sólo aquellas moléculas que tengan una velocidad tal que recorran la longitud L en el tiempo requerido para que las ruedas dentadas se desplacen el ancho de una abertura pueden llegar al detector R. Cambiando la velocidad de rotación de las ruedas, pueden entrar en R moléculas con

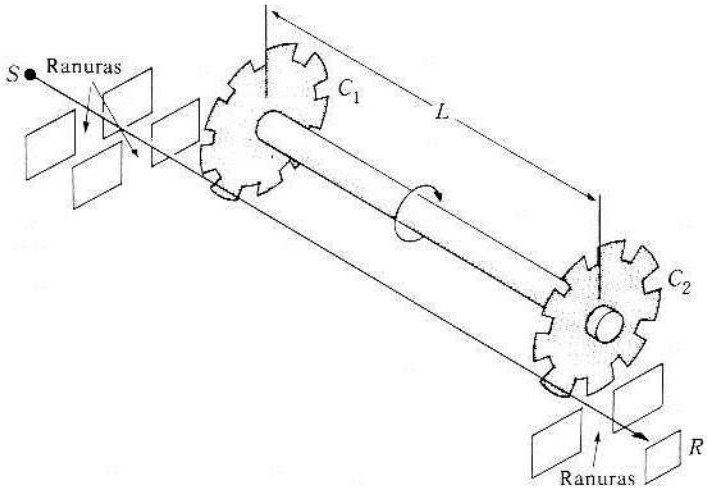


Fig. 4.14 Experimento para comprobar la distribución de Maxwell. (Reproducido con permiso de K. F. Herzfeld y H. Smallwood, *A Treatise on Physical Chemistry* (H. S. Taylor y S. Glasstone, eds.). Vol. II, 3.ª ed. D. Van Nostrand Co. Inc., Nueva York, 1951, pág. 37.)

diferentes rapideces. Debe observarse la semejanza de este método con el empleado por Fizeau para medir la velocidad de la luz†.

PREGUNTAS

4.1 ¿Por qué se requieren leyes de probabilidad para describir las moléculas de un gas?

4.2 ¿Cuál es la explicación de la teoría cinética de la relación del gas ideal $p \propto V^{-1}$?

4.3 Dése una interpretación cinética de por qué p para un mol de moléculas de O_2 gaseoso es la mitad que para 2 moles de átomos de O gaseosos a una T y V dadas.

4.4 ¿Por qué tiende a cero la distribución de Maxwell a altas rapideces? (Imagínese qué le harían tales moléculas a las paredes.) ¿A rapidez cero? (Imagínese el destino de una molécula que parte del reposo en el gas.)

4.5 Si las moléculas de gas más pesadas se mueven con más lentitud que las moléculas de gas ligeras, ¿por qué la energía cinética promedio es independiente de la masa?

4.6 ¿Pueden anularse todas las componentes de la velocidad promedio para un gas que fluye?

PROBLEMAS

4.1 Calcúlese la rapidez cuadrática media, la rapidez promedio y la rapidez más probable de una molécula de oxígeno a 300 K y 500 K. Compárese con los valores para el hidrógeno.

4.2 a) Compárese la rapidez promedio de una molécula de oxígeno con la de una molécula de tetracloruro de carbono a 20 °C.
b) Compárense sus energías cinéticas promedio.

† Sobre la descripción de varios métodos de la determinación de la distribución de la velocidad, véase a K. F. Herzfeld y H. Smallwood en *A Treatise on Physical Chemistry* (H. S. Taylor y S. Glasstone, eds). Vol. II, 3.ª ed. D. Van Nostrand Co., Inc., Nueva York, 1951, págs. 35 y sgs.

4.3 a) Calcúlese la energía cinética de un mol de un gas a 300 K y 500 K.
b) Calcúlese la energía cinética promedio de una molécula a 300 K.

4.4 La teoría cinética fue criticada en un tiempo por el hecho de que podía incluso aplicarse a las papas. Calcúlese la rapidez térmica promedio a 25 °C de una papa con 100 g de peso. Suponiendo que el campo gravitacional se anulara, ¿qué tiempo le llevaría a la papa desplazarse 1 cm? (Después de resolver el problema, compárese el resultado con el Problema 2.21.)

4.5 Una molécula de oxígeno que tiene la velocidad promedio a 300 K se suelta desde la superficie de la Tierra para que viaje hacia arriba. Si pudiera moverse sin chocar con otras moléculas, ¿a qué altura subiría antes de llegar al reposo? ¿A qué altura subiría si tuviera la energía cinética promedio a 300 K?

4.6 Supóngase que en un instante inicial cualquiera todas las moléculas en un recipiente tienen la misma energía de traslación, $2{,}0 \times 10^{-21}$ J. Con el transcurso del tiempo, el movimiento se hace caótico y las energías se distribuyen finalmente según Maxwell.

a) Calcúlese la temperatura final del sistema.
b) ¿Qué fracción de las moléculas se encuentra al final en el intervalo de energías entre $1{,}98 \times 10^{-21}$ y $2{,}02 \times 10^{-21}$ J? [*Indicación:* Ya que el intervalo de energías en b) es pequeño, puede utilizarse la forma diferencial de la distribución de Maxwell.]

4.7 La cantidad $(c - \langle c \rangle)^2 = c^2 - 2c\langle c \rangle + \langle c \rangle^2$ es el cuadrado de la desviación de la rapidez de una molécula de la rapidez promedio. Calcúlese el valor medio de esta cantidad empleando la distribución de Maxwell, tómese luego la raíz cuadrada del resultado para obtener la raíz de la desviación cuadrática media de la distribución. Obsérvese su dependencia de esta última cantidad de la temperatura y de la masa de la molécula.

4.8 La cantidad $(\epsilon - \langle \epsilon \rangle)^2 = \epsilon^2 - 2\epsilon\langle \epsilon \rangle + \langle \epsilon \rangle^2$ es el cuadrado de la desviación de la energía de la molécula de la energía promedio. Calcúlese el valor medio de esta cantidad aplicando la distribución de Maxwell. La raíz cuadrada de esta cantidad es la raíz de la desviación cuadrática media de la distribución de Maxwell. Obsérvese su dependencia de la temperatura y de la masa de la molécula.

4.9 El tiempo requerido para que una molécula viaje un metro es $1/c$.

a) Calcúlese el tiempo promedio requerido para que la molécula viaje un metro.
b) Calcúlese la desviación cuadrática media del tiempo promedio.
c) ¿Qué fracción de las moléculas requiere más del tiempo promedio para moverse un metro?

4.10 ¿Qué fracción de las moléculas tiene energías en el intervalo entre $\langle \epsilon \rangle - \frac{1}{2}kT$ y $\langle \epsilon \rangle + \frac{1}{2}kT$?

4.11 Calcúlese la energía correspondiente al máximo de la curva de distribución de energía.

4.12 ¿Qué fracción de moléculas tiene energías mayores que kT?, ¿$2kT$?, ¿$5kT$?, ¿$10kT$?

4.13 ¿Qué fracción de moléculas tiene energías entre $\langle \epsilon \rangle - \delta$ y $\langle \epsilon \rangle + \delta\epsilon$, donde $\delta\epsilon$ es la desviación cuadrática media de la energía promedio?

4.14 ¿Qué fracción de moléculas tiene rapideces entre $\langle c \rangle - \delta c$ y $\langle c \rangle + \delta c$, donde δc es la desviación cuadrática media de la rapidez promedio?

4.15 La velocidad de escape de la superficie de un planeta está dada por $v_e = \sqrt{2gR}$. En la Tierra la aceleración gravitacional es $g = 9{,}80$ m/s^2, el radio de la Tierra es $R_T = 6{,}37 \times 10^6$ m. A 300 K, ¿qué fracción de

a) moléculas de hidrógeno tiene velocidades mayores que la velocidad de escape?
b) moléculas de nitrógeno tiene velocidades mayores que la velocidad de escape?

En la Luna, $g = 1{,}67$ m/s^2; $R_L = 1{,}74 \times 10^6$ m. Suponiendo una temperatura de 300 K, ¿qué fracción de

c) moléculas de hidrógeno tiene velocidades mayores que la velocidad de escape?
d) moléculas de nitrógeno tiene velocidades mayores que la velocidad de escape?

4.16 ¿Qué fracción de moléculas de Cl_2 ($\theta = 810$ K) se encuentra en estado de excitación vibracional a 298,15 K, 500 K y 700 K?

4.17 La temperatura vibracional característica del cloro es 810 K. Calcúlese su capacidad calorífica a 298,15 K, 500 K y 700 K.

4.18 Las frecuencias vibracionales en el CO_2 son $7{,}002 \times 10^{13}\ s^{-1}$, $3{,}939 \times 10^{13}\ s^{-1}$, $1{,}988 \times 10^{13}\ s^{-1}$ y $1{,}988 \times 10^{13}\ s^{-1}$. Calcúlense las temperaturas características correspondientes y la distribución de cada una de ellas a la capacidad calorífica a 298,15 K.

4.19 La capacidad calorífica del F_2 a 298,15 K es $\bar{C}_v/R = 2{,}78$. Calcúlese la frecuencia vibracional característica.

4.20 ¿Cuál es la contribución a $\bar{C}_v(\text{vib})/R$ cuando $T = 0{,}1\theta$, $0{,}2\theta$, $0{,}5\theta$, θ y $1{,}5\theta$?

4.21 La molécula de agua tiene tres frecuencias vibracionales: $11{,}27 \times 10^{13}\ s^{-1}$, $10{,}94 \times 10^{13}\ s^{-1}$, $4{,}767 \times 10^{13}\ s^{-1}$. ¿Cuál de éstas contribuye significativamente a la capacidad calorífica a una temperatura de 298,15 K? Calcúlese la capacidad calorífica total a 298,15 K, 500 K, 1000 K y 2000 K.

4.22 ¿Qué fracción de las moléculas se encuentra en el primer estado vibracional excitado a 300 K, a) para I_2 con $\theta = 310$ K, b) para H_2 con $\theta = 6210$ K.

4.23 A 300 K, ¿qué fracción de moléculas de CO_2 se encuentra en el primero, segundo y tercer niveles excitados de las dos vibraciones de flexión con $\nu = 1{,}988 \times 10^{13}\ s^{-1}$?

4.24 ¿Qué valor de T/θ se requiere si menos de la mitad de las moléculas se encuentra en el estado fundamental vibracional? ¿A qué temperatura correspondería esto para el I_2 con $\theta = 310$ K?

4.25 Dibújese la fracción de moléculas, como una función de θ/T, en

a) el estado fundamental vibracional b) el primer estado excitado c) el segundo estado excitado.

5

Algunas propiedades de líquidos y sólidos

5.1 FASES CONDENSADAS

Nos referimos en forma conjunta a sólidos y líquidos como *fases condensadas*. Este nombre hace hincapié en la alta densidad de estas dos fases comparada con la baja densidad de los gases. Esta diferencia es una de las más notables entre gases y sólidos o líquidos. La masa de aire de una habitación de tamaño medio no supera los cien kilogramos el peso del líquido requerido para llenar el mismo sería de unos cientos de toneladas. Inversamente, el volumen por mol es muy grande para gases y muy pequeño para líquidos y sólidos. A temperatura y presión estándar, un gas ocupa 22 400 cm^3/mol, mientras que la mayoría de líquidos y sólidos ocupan entre 10 y 100 cm^3/mol. Bajo estas condiciones, el volumen molar de un gas es entre 500 y 1000 veces mayor que el de un líquido o un sólido.

Si la razón del volumen del gas al volumen del líquido es 1000, entonces la razón de la distancia entre las moléculas del gas y las del líquido es la raíz cúbica de este valor, o sea, diez. En promedio, las moléculas del gas están diez veces más separadas entre sí que las del líquido. La distancia entre las moléculas del líquido es casi igual al diámetro molecular; en consecuencia, las moléculas del gas están separadas por una distancia promedio de diez veces su diámetro. Las características de un gas y su diferencia con las del líquido se deben a este gran espaciamiento en el gas comparado con el líquido. Esto se explica por la naturaleza de corto alcance de las fuerzas intermoleculares, las fuerzas de van der Waals. El efecto de estas fuerzas disminuye rápidamente al aumentar la distancia entre las moléculas y llega a un valor casi despreciable a distancias de cuatro a cinco veces el diámetro molecular. Si medimos las fuerzas por la magnitud del término $a/\bar{V}^2$ en la ecuación de van der Waals, entonces al aumentar el volumen en un factor 1000 al pasar de líquido a gas disminuye el término en un factor de 10^6. Inversamente, en el líquido, el efecto de las fuerzas de van der Waals es un millón de veces mayor que en el gas.

El volumen ocupado por las moléculas en los gases es pequeño comparado con el volumen total y el efecto de las fuerzas intermoleculares es insignificante. En la primera aproximación se ignoran estos efectos y se describe cualquier gas por la ley del gas ideal, que sólo es correcta a $p = 0$. Esta condición implica una separación infinita de las moléculas, las fuerzas intermoleculares serían exactamente iguales a cero y el volumen molecular sería despreciable.

¿Es posible hallar una ecuación de estado para sólidos o para líquidos que tenga

la misma generalidad que la ley del gas ideal? Según lo expuesto, la respuesta debe ser negativa. Las distancias entre las moléculas en líquidos y sólidos son tan pequeñas y el efecto de las fuerzas intermoleculares es proporcionalmente tan grande que las propiedades de las fases condensadas dependen de las características de las fuerzas que actúan entre las moléculas. Por consiguiente, debemos esperar que la ecuación de estado sea diferente para cada sólido o líquido. Si la ley de la fuerza que actúa entre las moléculas fuera demasiado sencilla y tuviera la misma forma analítica para todas las moléculas, podría esperarse que la ley de los estados correspondientes tuviera tal validez universal. En la práctica, las fuerzas intermoleculares no obedecen una ley tan elemental con precisión, de modo que debe esperarse también que la ley de los estados correspondientes carezca de aplicabilidad general. Sigue siendo una aproximación cómoda para muchas situaciones prácticas.

5.2 COEFICIENTES DE EXPANSION TERMICA Y COMPRESIBILIDAD

La dependencia del volumen de un sólido o líquido con la temperatura a presión constante puede expresarse por la ecuación

$$V = V_0(1 + \alpha t), \tag{5.1}$$

donde t es la temperatura Celsius, V_0 es el volumen del sólido o líquido a 0 °C y α es el coeficiente de expansión térmica. La ecuación (5.1) es formalmente la misma que la (2.5), que relaciona el volumen de un gas con la temperatura. La diferencia importante entre las dos ecuaciones es que el valor de α es casi el mismo para todos los gases, mientras que para cada líquido o sólido tiene su propio valor. Cualquier sustancia particular tiene valores diferentes de α en el estado líquido y en el sólido. El valor de α es constante en intervalos limitados de temperatura. Si los datos deben representarse con precisión en un amplio intervalo de temperatura, es necesario emplear una ecuación con potencias mayores de t:

$$V = V_0(1 + at + bt^2 + \cdots), \tag{5.2}$$

donde a y b son constantes. Para gases y sólidos, α es *siempre* positivo, mientras que para líquidos α es *generalmente* positivo. Hay algunos líquidos para los cuales α es negativo en un intervalo pequeño de temperatura. Por ejemplo, entre 0 y 4 °C, el agua tiene un valor negativo de α. En este pequeño intervalo de temperatura, el volumen específico del agua disminuye al aumentar la temperatura.

En la ecuación (5.1), V_0 es una función de la presión. Se ha encontrado por experimentación que la relación entre volumen y presión está dada por

$$V_0 = V_0^0[1 - \kappa(p - 1)], \tag{5.3}$$

donde V_0^0 es el volumen a 0 °C bajo una atmósfera de presión, p es la presión en atmósferas, y κ, el *coeficiente de compresibilidad*, el cual es una constante para una sustancia determinada en intervalos de presión bastante amplios. El valor de κ es diferente para cada sustancia y para las fases líquida y sólida de esa sustancia. En la sección 9.2 se muestra que la condición necesaria para la estabilidad mecánica de una sustancia es que κ debe ser positivo.

De acuerdo con la ecuación (5.3), el volumen de un sólido o líquido disminuye li-

nealmente con la presión. Este comportamiento está en abierto contraste con el comportamiento de los gases, en los cuales el volumen es inversamente proporcional a la presión. Además, los valores de κ para sólidos y líquidos son sumamente pequeños, del orden de 10^{-6} a 10^{-5} atm^{-1}. Si tomamos $\kappa = 10^{-5}$, entonces para una presión de dos atmósferas el volumen de la fase condensada es, según la ecuación (5.3), $V = V_0^0[1 - 10^{-5}(1)]$. La disminución de volumen al pasar de 1 atm a 2 atm es 0,001 %. Si se sometiera un gas al mismo cambio de presión, el volumen se reduciría a la mitad. Como sólo se producen cambios despreciables en el volumen de un sólido o de un líquido al ser sometidos a cambios moderados de presión, en una primera aproximación es conveniente considerarlos como *incompresibles* ($\kappa = 0$).

A los coeficientes α y κ suelen dárseles definiciones más generales que las presentadas por las ecuaciones (5.1) y (5.3). Las definiciones generales son

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{5.4}$$

Según la ecuación (5.4), α es el aumento relativo $(\partial V/V)$ en volumen por unidad de aumento de la temperatura a presión constante. Análogamente, κ es la disminución relativa $(-\partial V/V)$ en volumen por unidad de aumento de la presión a temperatura constante.

Si el incremento de temperatura es pequeño, la definición general de α da el resultado de la ecuación (5.1). Reordenando la ecuación (5.4), tenemos

$$\frac{dV}{V} = \alpha\, dT. \tag{5.5}$$

Si se cambia la temperatura de T_0 a T (que corresponde a un cambio, de 0 °C a t °C), entonces el volumen cambia de V_0 a V. La integración, suponiendo que α es constante, da $\ln (V/V_0) = \alpha(T - T_0)$, o $V = V_0 e^{\alpha(T - T_0)}$. Si $\alpha(T - T_0) \ll 1$, podemos desarrollar la exponencial en series para obtener $V = V_0[1 + \alpha(T - T_0)]$, que es igual que la ecuación (5.1) si $T_0 = 273{,}15$ K. La definición de κ puede reducirse, mediante un argumento similar, para un incremento pequeño en la presión a la ecuación (5.3).

Combinando las ecuaciones (5.1) y (5.3), y eliminando V_0, tenemos una ecuación de estado para la fase condensada:

$$V = V_0^0[1 + \alpha(T - T_0)]\,[1 - \kappa(p - 1)]. \tag{5.6}$$

Para emplear la ecuación en cualquier sólido o líquido deben conocerse los correspondientes valores de α y κ. En la tabla 5.1 se dan algunos valores de α y κ para algunos sólidos y líquidos comunes.

5.3 CALORES DE FUSION, VAPORIZACION Y SUBLIMACION

La absorción o eliminación de calor sin acompañamiento de una variación de la temperatura es característica del cambio de estado de agregación de una sustancia. La cantidad de calor absorbido en el cambio de sólido a líquido es el *calor de fusión*. La cantidad de calor absorbido en el cambio de líquido a vapor es el *calor de vaporización*. El cambio directo de sólido a gas se denomina *sublimación*. La cantidad de calor absorbido es el *calor de sublimación*, que es aproximadamente igual a la suma de los calores de fusión y vaporización.

Tabla 5.1
Coeficientes de expansión térmica y compresibilidad a 20 °C

	Sólidos					
	Cobre	Grafito	Platino	Cuarzo	Plata	NaCl
$\alpha/10^{-4}\,K^{-1}$	0,492	0,24	0,265	0,15	0,583	1,21
$\kappa/10^{-6}\,atm^{-1}$	0,78	3,0	0,38	2,8	1,0	4,2
	Líquidos					
	C_6H_6	CCl_4	C_2H_5OH	CH_3OH	H_2O	Hg
$\alpha/10^{-4}\,K^{-1}$	12,4	12,4	11,2	12,0	2,07	1,81
$\kappa/10^{-6}\,atm^{-1}$	94	103	110	120	45,3	3,85

Un hecho evidente e importante sobre las fases condensadas es que las fuerzas intermoleculares mantienen unidas las moléculas. La vaporización de un líquido exige que las moléculas venzan las fuerzas intermoleculares. La energía requerida se mide de forma cuantitativa por medio del calor de vaporización. De igual forma, se requiere energía para pasar las moléculas de la estructura ordenada del cristal a la estructura desordenada, en general a una distancia de separación un poco mayor, de la fase líquida. Esta energía se mide a través del calor de fusión.

Los líquidos compuestos de moléculas con fuerzas comparativamente intensas que actúan entre sí tienen altos calores de vaporización, mientras que aquellos compuestos por moléculas con fuerzas de interacción débiles tienen bajos calores de vaporización. La a de van der Waals es una medida de la intensidad de las fuerzas de atracción; esperamos que los calores de vaporización de las sustancias tengan valores del mismo orden que a. De hecho, esto es correcto; puede demostrarse que para un fluido de van der Waals el calor de vaporización por mol, Q_{vap}, es igual a a/b.

5.4 PRESION DE VAPOR

Si se coloca cierta cantidad de un líquido puro en un recipiente evacuado que tiene un volumen mayor que el del líquido, una porción del líquido se evaporará hasta llenar de vapor el volumen restante. Suponiendo que queda cierta cantidad de líquido una vez establecido el equilibrio, la presión del vapor en el recipiente es sólo una función de la temperatura del sistema. La presión desarrollada es la *presión de vapor* del líquido, que es una propiedad característica de los líquidos y aumenta rápidamente con la temperatura. La temperatura a la cual la presión de vapor del líquido se hace igual a 1 atm es la *temperatura de ebullición normal* del mismo, T_b. Algunos sólidos son suficientemente volátiles como para producir una presión mensurable de vapor, incluso a temperaturas ordinarias; si la presión de vapor de un sólido se hace igual a 1 atm por debajo de su temperatura de fusión, el sólido se sublima. Esta temperatura se conoce con el nombre de temperatura de sublimación normal, T_s. Las temperaturas de ebullición y sublimación dependen de la presión que se ejerce sobre la sustancia.

La existencia de la presión de vapor y su aumento con la temperatura son consecuencias de la distribución de la energía de Maxwell-Boltzmann. Incluso a temperaturas

bajas, una fracción de las moléculas del líquido tiene, debido a la distribución de la energía, energías que superan las fuerzas cohesivas del líquido. Como se indicó en la sección 4.10, esta fracción aumenta rápidamente con el aumento de temperatura. El resultado se manifiesta en un rápido aumento de la presión de vapor con el aumento de temperatura. Este argumento también es válido para sólidos volátiles.

Este análisis implica que, a una temperatura específica, un líquido con una energía cohesiva alta (es decir, un calor molar de vaporización alto Q_{vap}) tendrá una presión de vapor más baja que otro con una energía cohesiva baja. A 20 °C, el calor de vaporización del agua es 44 kJ/mol, mientras que el del tetracloruro de carbono es 32 kJ/mol. Las presiones de vapor correspondientes a esta temperatura son 2,33 kPa para el agua y 12,13 kPa para el tetracloruro de carbono.

De la distribución general de Boltzmann es factible obtener la relación entre la presión de vapor y el calor de vaporización. Un sistema que contiene líquido y vapor en equilibrio tiene dos regiones en las cuales la energía potencial de una molécula tiene valores diferentes. El intenso efecto de las fuerzas intermoleculares rebaja la energía potencial del líquido, $W = 0$. Por comparación, la energía potencial en el gas es alta, W. Según la ley de Boltzmann [Ec. (4.90)], el número de moléculas de gas por metro cúbico es $\tilde{N} = A \exp(-W/RT)$, donde A es una constante. En el gas, el número de moléculas por metro cúbico es proporcional a la presión de vapor, entonces tenemos $p = B \exp(-W/RT)$, donde B es otra constante. La energía requerida para tomar una molécula del líquido y ponerla en el vapor es W, la energía de vaporización. Como veremos más adelante, el calor de vaporización está relacionado con W por $Q_{vap} = W + RT$. Colocando este valor de W en la expresión para p, tenemos

$$p = p_\infty e^{-Q_{vap}/RT}, \tag{5.7}$$

donde p_∞ es también una constante. La ecuación (5.7) relaciona la presión de vapor, la temperatura y el calor de vaporización; es una forma de la ecuación de Clausius-Clapeyron, de la cual haremos una deducción más rigurosa en la sección 12.9. La constante p_∞ tiene las mismas unidades que p y puede evaluarse en función de Q_{vap} y de la temperatura de ebullición normal T_b. A T_b, la presión del vapor es 1 atmósfera, de modo que $1 \text{ atm} = p_\infty e^{-Q_{vap}/RT_b}$. Entonces,

$$p_\infty = (1 \text{ atm}) e^{+Q_{vap}/RT_b}. \tag{5.8}$$

La ecuación auxiliar (5.8) basta para evaluar la constante p_∞.

Tomando logaritmos, la ecuación (5.7) se transforma en

$$\ln p = -\frac{Q_{vap}}{RT} + \ln p_\infty, \tag{5.9}$$

que es útil para la representación gráfica de la variación de la presión de vapor con la temperatura. La función $\ln p$ se representa gráficamente contra la función $1/T$. La ecuación (5.9) es, por tanto, la ecuación de una línea recta cuya pendiente es $-Q_{vap}/R$. (Si se emplean logaritmos decimales, la pendiente es $-Q_{vap}/2{,}303R$.) La intersección en $1/T = 0$ es $\ln p_\infty$ (o $\log_{10} p_\infty$). La figura 5.1 es una gráfica típica de este tipo. Los datos de la presión del vapor son para el benceno.

Un método apropiado para determinar el calor de vaporización de un líquido es medir su presión de vapor a varias temperaturas. Después de dibujar los datos experimentales en la forma indicada por la figura 5.1, se mide la pendiente de la línea y a

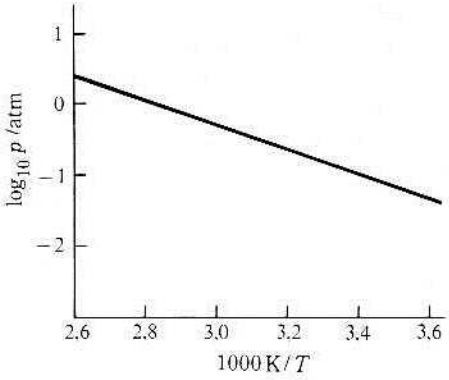


Fig. 5.1 Gráfica de $\log_{10} p$ *versus* $1/T$ para el benceno.

partir de este valor se calcula Q_{vap}. Aun con instrumental sencillo, este método permite resultados de mayor exactitud que una determinación calorimétrica de Q_{vap} también con instrumental sencillo.

5.5 OTRAS PROPIEDADES DE LOS LIQUIDOS

La viscosidad o, más exactamente, el coeficiente de viscosidad, de un líquido mide la resistencia al flujo por la acción de una fuerza. Debido a que las moléculas del líquido están muy unidas entre sí, un líquido es mucho más viscoso que un gas. La poca separación y las fuerzas intermoleculares contribuyen a que el líquido presente resistencia al flujo. La viscosidad se analiza con más detalle en el capítulo 30.

Una molécula en el seno de un líquido experimenta una atracción uniforme de sus vecinas, y durante un intervalo largo de tiempo no experimenta un desequilibrio de fuerza en ninguna dirección determinada. Una molécula en la capa superficial de un líquido es atraída por su vecinas, pero como sólo tiene vecinas por debajo, es atraída hacia el seno del líquido. Como las moléculas de la superficie están ligadas a las moléculas laterales, no tienen una energía tan baja como las que se encuentran en el cuerpo del líquido. Para desplazar una molécula del cuerpo del líquido a la superficie se necesita energía adicional. Como la presencia de otra molécula en la superficie aumenta el área de la superficie, se desprende que debe suministrarse energía para aumentar el área de la superficie líquida. La energía requerida para aumentar la superficie en 1 m^2 se denomina *tensión superficial* del líquido. La tensión superficial se analiza con más detalle en el capítulo sobre propiedades de la superficie. De momento, sólo indicaremos que las fuerzas intermoleculares son las causantes de este fenómeno.

5.6 REPASO DE LAS DIFERENCIAS ESTRUCTURALES ENTRE SOLIDOS, LIQUIDOS Y GASES

Hemos descrito la estructura de un gas sólo en función del movimiento caótico de las moléculas (movimiento térmico), que están separadas unas de otras por distancias muy grandes comparadas con su diámetro. La influencia de las fuerzas intermoleculares y el tamaño molecular finito son muy bajos y tienden a desaparecer en el límite de presión cero.

Como en un líquido las moléculas están separadas por una distancia de la misma magnitud que el diámetro molecular, el volumen ocupado por un líquido es prácticamente el mismo que el ocupado por las moléculas mismas. A estas distancias tan pequeñas,

el efecto de las fuerzas intermoleculares es muy acentuado, por lo cual cada molécula tiene una energía potencial baja comparada con su energía en el estado gaseoso. La diferencia de energía potencial entre gas y líquido es la energía que hay que suministrar para evaporar el líquido. El movimiento de las moléculas en el líquido es aún caótico, pero como el líquido ocupa un volumen mucho menor, la distribución espacial de las moléculas es menos aleatoria. El líquido tiene una compresibilidad muy baja, debido a que prácticamente no hay espacios libres entre las moléculas. El líquido puede fluir bajo la acción de una fuerza constante porque la molécula tiene libertad de moverse en cualquier dirección dentro del volumen; debe, sin embargo, apartar a otras moléculas para poder fluir, y en consecuencia, la resistencia al flujo es mayor que para el gas.

Las moléculas en un sólido están fijas dentro de un modelo regular. El ordenamiento espacial no es desordenado como en el gas o en el líquido, sino completamente ordenado. Los sólidos no fluyen cuando se les aplica una pequeña fuerza, como los líquidos o gases, sino que se deforman ligeramente, recobrando su forma cuando deja de actuar la fuerza. Esta conformación altamente ordenada va siempre acompañada de una energía potencial más baja, de manera que se requiere energía para transformar un sólido en líquido. La conformación ordenada tiene a menudo un volumen algo menor que el del líquido (quizá de un 5 a un 10 %). El sólido tiene un coeficiente de compresibilidad casi igual al del líquido.

La distribución de energías en sólidos y líquidos es esencialmente la misma que en los gases y, mientras la temperatura sea suficientemente alta, se describe mediante la función de distribución de Maxwell-Boltzmann. El movimiento en los gases está caracterizado sólo por la energía cinética; en los líquidos y sólidos debe considerarse también la energía potencial. El movimiento en los sólidos consiste simplemente en vibración. En los líquidos, algunas de las moléculas se mueven a través del líquido, mientras que otras están enjauladas momentáneamente por sus vecinas y permanecen vibrando. El movimiento en el líquido tiene algunas de las características del movimiento libre de las moléculas en estado gaseoso y algunas de las características de la vibración de las moléculas en el estado sólido. Para finalizar, el líquido se parece más al sólido que al gas.

PREGUNTAS

5.1 ¿Por qué se utilizan líquidos y no gases en las bombas hidráulicas?

5.2 Un líquido típico con $\alpha = 10^{-3}\,K^{-1}$ y $\kappa = 10^{-4}\,atm^{-1}$ se calienta 10 K. Calcúlese la presión externa requerida para mantener constante la densidad del líquido.

5.3 Para la mayoría de las sustancias moleculares, el calor de vaporización es varias veces mayor que el calor de fusión. Explíquese esto basándose en las estructuras y las fuerzas.

5.4 ¿Con qué argumento explicaría que el naftaleno sólido (naftalina) tiene una presión de vapor mensurable a temperatura ambiente?

5.5 El calor de vaporización del H_2O es cerca de 1,5 veces el del CCl_4. ¿Qué líquido tendrá la tensión superficial más alta?

PROBLEMAS

5.1 A 25 C, se llena completamente con agua un recipiente rígido y sellado. Si la temperatura se aumenta en 10 °C, ¿qué presión se producirá en el recipiente? Para el agua, $\alpha = 2{,}07 \times 10^{-4}K^{-1}$; $\kappa = 4{,}50 \times 10^{-5}\,atm^{-1}$.

5.2 El coeficiente de expansión lineal está definido por $a = (1/l)(dl/dt)$. Si a es muy pequeño y tiene el mismo valor en cualquier dirección para un sólido, demuéstrese que el coeficiente de expansión del volumen α es aproximadamente igual a $3a$.

5.3 El término de corrección para la presión en la ecuación de van der Waals, $a/\bar{V}^2$, tiene las dimensiones de la energía por unidad de volumen, J/m^3, por tanto, $a/\bar{V}$ es una energía por mol. Supóngase que la energía por mol de un fluido de van der Waals tiene la forma $\bar{U} = f(T) - a/\bar{V}$. A una temperatura dada, encuéntrese la diferencia entre la energía del agua gaseosa y la energía del agua líquida, suponiendo que $\bar{V}_{gas} = 24\ dm^3/mol$ y $\bar{V}_{liq} = 18\ cm^3/mol$. Para el agua, $a = 0.580\ m^6\ Pa\ mol^{-2}$. Compárese esta diferencia con el calor de vaporización, 44.016 kJ/mol.

5.4 El calor de vaporización del agua es 44.016 kJ/mol. La temperatura de ebullición normal (1 atm) es 100 °C. Calcúlese el valor de la constante p_α en la ecuación (5.7) y la presión de vapor del agua a 25 °C.

5.5 La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona la presión de vapor de equilibrio p con la temperatura T. Esto significa que el líquido ebulle a la temperatura T si está sometido a una presión p. Utilícese este criterio junto con la distribución de Boltzmann para deducir una relación entre la temperatura de ebullición de un líquido T, la temperatura de ebullición a 1 atm de presión T_0 y la altura sobre el nivel del mar z. Supóngase que la presión al nivel del mar es $p_0 = 1$ atm. La temperatura de la atmósfera es T_a. Si la atmósfera está a 27 °C, calcúlese la temperatura de ebullición del agua a 2 km sobre el nivel del mar; $Q_{vap} = 44{,}016$ kJ/mol; $T_0 = 373$ K.

5.6 Si $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$, demuéstrese que $\alpha = -(1/\rho)(\partial \rho/\partial T)_p$, donde ρ es la densidad.

5.7 Demuéstrese que $(d\rho/\rho) = -\alpha dt + \kappa dp$, donde ρ es la densidad, $\rho = w/V$, donde la masa, w, es constante y V es el volumen.

5.8 Como en la formación de segundas derivadas de una función de dos variables no importa el orden de la diferenciación, tenemos $(\partial^2 V/\partial T \partial p) = (\partial^2 V/\partial p \partial T)$. Utilícese esta relación para demostrar que $(\partial \alpha/\partial p)_t = -(\partial \kappa/\partial T)_p$.

5.9 Los siguientes datos de la presión de vapor corresponden al cinc metálico en estado líquido.

p/mmHg	10	40	100	400
t/°C	593	673	736	844

A partir de un gráfico apropiado de los datos, determínese el calor de vaporización del cinc y la temperatura de ebullición normal.

5.10 De la definición general de α, encontramos que $V = V_0 \exp(\int_0^t \alpha\, dt)$. Si α tiene la forma $\alpha = \alpha_0 + \alpha' t + \frac{1}{2}\alpha'' t^2$, donde α_0, α' y α'' son constantes, hállese la relación entre α_0, α' y α'' y las constantes a, b y c en la ecuación empírica

$$V = V_0(1 + at + bt^2 + ct^3).$$

6

Leyes de la termodinámica: generalidades y ley cero

6.1 CLASES DE ENERGIA Y PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

Como un sistema físico puede poseer energía de diversas formas, trataremos de varias clases de energía.

1. Energía cinética: energía que posee un cuerpo en virtud de su movimiento.
2. Energía potencial: energía que posee un cuerpo en virtud de su posición en un campo de fuerzas; por ejemplo, una masa en un campo gravitacional, una partícula cargada en un campo eléctrico.
3. Energía térmica: energía que posee un cuerpo en virtud de su temperatura.
4. Energía que posee una sustancia en virtud de su constitución; por ejemplo, un compuesto tiene una energía «química», un núcleo tiene energía «nuclear».
5. Energía que posee un cuerpo en virtud de su masa, la equivalencia relativista masa-energía.
6. Un generador «produce» energía eléctrica.
7. Un motor «produce» energía mecánica.

Podrían mencionarse otros muchos ejemplos: energía magnética, energía de deformación, energía superficial, etc. El propósito de la termodinámica es investigar de forma lógica las relaciones entre las diferentes clases de energía y sus manifestaciones diversas. Las leyes de la termodinámica rigen la transformación de un tipo de energía en otro.

En los dos últimos ejemplos se menciona una «producción» de energía. La energía eléctrica «producida» por el generador no proviene de la nada. Fue necesario algún dispositivo mecánico, como una turbina, para hacer funcionar el generador. Desapareció la energía mecánica y apareció la energía eléctrica. La cantidad de energía eléctrica «producida» por el generador, más las pérdidas por fricción, igualan exactamente a la cantidad de energía mecánica «perdida» por la turbina. Análogamente, en el último ejemplo, la energía mecánica producida por el motor, más las pérdidas debidas a la fricción, igualan exactamente a la energía eléctrica suministrada al motor por la red externa. La validez de esta ley de conservación se ha establecido directamente por muchas experiencias cuidadosas y estrictas o indirectamente por miles de resultados experimentales que la confirman.

La primera ley de la termodinámica es el enunciado más general de esta ley de la

conservación de la energía; no se conoce ninguna excepción a esta ley. La ley de la conservación de la energía es una generalización de la experiencia y no es posible obtenerla a partir de otros principios.

6.2 RESTRICCIONES EN LA CONVERSION DE ENERGIA DE UNA FORMA A OTRA

La primera ley de la termodinámica no presenta restricción alguna respecto a la conversión de energía de una forma a otra; sólo exige que la cantidad total de energía sea la misma antes y después de la conversión.

Siempre es posible convertir cualquier clase de energía en una cantidad igual de energía térmica. Por ejemplo, la salida de un generador puede conectarse a un calentador sumergido en un recipiente con agua. La energía térmica del agua y del calentador se aumenta exactamente en la cantidad de energía eléctrica suministrada. El motor eléctrico puede hacer girar una rueda de paletas en un recipiente de agua (como en el experimento de Joule), convirtiéndose la energía mecánica en un aumento de la energía térmica del agua, lo que se manifiesta como un aumento de la temperatura de ésta. Todo tipo de energía puede transformarse en energía térmica y se manifiesta por un aumento de la temperatura de alguna muestra de materia, generalmente agua. La cantidad de energía implicada puede medirse estableciendo el aumento de temperatura de una masa específica de agua.

La energía puede clasificarse también de acuerdo con su capacidad para aumentar la energía potencial de una masa elevándola contra la fuerza de la gravedad. Sólo algunas clases de energía pueden convertirse completamente en la elevación de una masa contra la gravedad (por ejemplo, la energía mecánica producida por un motor eléctrico). La energía térmica de un calentador o la energía química de un compuesto pueden utilizarse sólo en parte para elevar una masa. Las limitaciones en la conversión de energía de una forma en otra nos conducen a la segunda ley de la termodinámica.

6.3 SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

Imaginemos la siguiente situación: una bola de acero está suspendida a una altura h sobre una placa de acero. Una vez que se suelta, la bola cae perdiendo su energía potencial y aumentando simultáneamente su velocidad y, por consiguiente, su energía cinética. La bola choca contra la placa y rebota. Si la colisión con la placa es elástica, no se cede energía a la placa. Luego del choque, la bola se eleva ganando energía potencial y perdiendo energía cinética hasta alcanzar la altura original h. En este punto, la bola tiene su energía original, mgh, y su energía cinética original, cero. En este instante, podemos detener el movimiento o dejar que la bola repita la secuencia tantas veces como queramos. La primera ley de la termodinámica es, en este caso, sencillamente la ley de la conservación de la energía mecánica. La suma de las energías potencial y cinética debe permanecer constante durante el movimiento. La primera ley no establece qué cantidad de energía es potencial o qué cantidad es cinética, exige tan sólo que la suma permanezca constante.

Imaginemos ahora una situación un poco diferente. La bola está localizada sobre un recipiente con agua. Al caer, pierde energía potencial, gana energía cinética, entra en el agua y alcanza el reposo en el fondo del recipiente. Desde el punto de vista estrictamente mecánico parece que se ha destruido parte de la energía, ya que en el estado final la bola no posee ni energía potencial ni cinética, mientras que al principio poseía energía potencial. La mecánica no predice la suerte de la energía «desaparecida». Un examen cuidadoso del sistema revela, sin embargo, que la temperatura del agua se ha elevado

levemente luego de haber entrado la bola hasta llegar al reposo. La energía potencial de la bola se ha convertido en energía térmica de la bola y del agua. La primera ley de la termodinámica exige que tanto la bola como el recipiente de agua sean incluidos en el sistema y que el total de energía potencial, cinética y térmica de la bola y del agua sean constantes durante el movimiento. Usando E_b y E_a para las energías de la bola y del agua, la exigencia puede expresarse

$$E_{b(cin)} + E_{a(cin)} + E_{b(pot)} + E_{a(pot)} + E_{b(term)} + E_{a(term)} = \text{constante.}$$

Lo mismo que en el caso de la bola y la placa, a la primera ley no le concierne la distribución de la cantidad constante de energía entre las diversas formas.

Hay una diferencia importante entre el caso de la placa de acero y el caso del recipiente con agua. La bola puede caer y rebotar sobre la placa durante un periodo de tiempo indefinido mientras que sólo caerá una vez dentro del recipiente. Afortunadamente, jamás observaremos que una bola caiga sobre una superficie de agua y de pronto salte de nuevo dejando el agua algo más fría que antes. Es importante destacar, sin embargo, que la primera ley de la termodinámica no excluye este hecho desconcertante.

El comportamiento de la bola y el recipiente de agua es, en cierto aspecto, típico de todos los procesos reales. Todo proceso real tiene una secuencia que consideramos natural. La secuencia opuesta es anormal. Reconocemos la caída de la bola y su comportamiento hasta el reposo como una secuencia natural. Si la bola estuviera en reposo en el recipiente y saltara fuera del agua, admitiríamos que ésta no es una secuencia natural de acontecimientos.

La segunda ley de la termodinámica trata de la dirección de los procesos naturales. En combinación con la primera ley, permite predecir la dirección natural de cualquier proceso y, como resultado, pronosticar la situación de equilibrio. Tomemos un ejemplo complicado. Si el sistema consta de un depósito de gasolina y de un motor montado sobre ruedas, la segunda ley nos lleva a predecir que la secuencia natural del hecho es: consumo de gasolina, producción de dióxido de carbono y de agua, y el consiguiente movimiento de avance del dispositivo. A partir de la segunda ley es posible calcular la máxima eficiencia en la conversión de la energía química de la gasolina en energía mecánica. La segunda ley predice también que no se puede fabricar gasolina alimentando dióxido de carbono y agua por el tubo de escape y empujando el artefacto por la carretera, ni tan siquiera empujándolo *hacia atrás*.

Si la termodinámica puede predecir resultados de este tipo, es evidente que su importancia debe ser enorme. Además de tener consecuencias teóricas de gran alcance, la termodinámica es una ciencia inmensamente práctica. Un ejemplo más sencillo de la importancia de la segunda ley en química es que permite calcular la posición de equilibrio de cualquier reacción química y define los parámetros que caracterizan el equilibrio (por ejemplo, la constante de equilibrio).

Por ahora no analizaremos la tercera ley de la termodinámica. La principal utilidad de ésta para el químico es que le permite calcular las constantes de equilibrio a partir exclusivamente de datos calorimétricos (datos térmicos).

6.4 LEY CERO DE LA TERMODINAMICA

La ley del equilibrio térmico, ley cero de la termodinámica, es otro principio importante. La importancia de esta ley para el concepto de temperatura no se comprendió hasta que otros aspectos de la termodinámica alcanzaron un estado bastante avanzado de desarrollo, de ahí su peculiar nombre de ley cero.

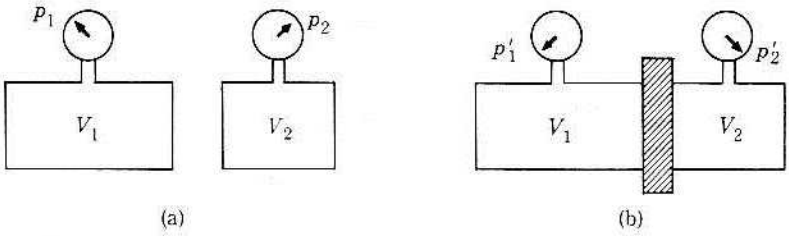


Fig. 6.1 (a) Sistemas aislados. (b) Sistemas en contacto térmico.

Para ilustrar la ley cero, consideremos dos muestras de gas†. Una muestra está confinada en un volumen V_1 y la otra en un volumen V_2. Las presiones son p_1 y p_2, respectivamente. Al comienzo, los dos sistemas están aislados y se encuentran en completo equilibrio. El volumen de cada recipiente es fijo y suponemos que cada uno tiene un manómetro como se indica en la figura 6.1(a).

Los dos sistemas se ponen en contacto a través de una pared. Hay dos posibilidades, o se influyen mutuamente o no. Si no se influyen, la pared es *aislante* o *adiabática*. Por supuesto, en esta situación no se afectan las presiones de los dos sistemas al ponerlos en contacto. Si los sistemas se influyen mutuamente al ponerlos en contacto, la lectura en los manómetros cambia con el tiempo, alcanzando finalmente dos nuevos valores p_1' y p_2', que permanecen constantes en el tiempo (Fig. 6.1b). En esta situación, la pared es *térmicamente conductora*, los sistemas están en *contacto térmico*. Cuando las propiedades de dos sistemas en contacto térmico se estabilizan en valores que no cambian con el tiempo, los sistemas se hallan en *equilibrio térmico*. Los dos sistemas tienen una propiedad en común, están en mutuo equilibrio térmico.

Consideremos tres sistemas A, B y C dispuestos como indica la figura 6.2(a). Los sistemas A y B están en contacto térmico, al igual que los sistemas B y C. Al sistema compuesto se le da tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio térmico. Entonces A estará en equilibrio térmico con B, y C en equilibrio térmico con B. Ahora eliminamos el contacto de A y C con B y los colocamos en contacto térmico mutuo (Fig. 6.2b). Observamos que no tiene lugar cambio alguno con el tiempo en las propiedades de A y C. A y C están, por tanto, en equilibrio térmico entre sí. Esta experiencia se resume en la ley cero de la termodinámica: dos sistemas que están en equilibrio térmico con un tercero están en equilibrio térmico entre sí.

El concepto de temperatura puede establecerse precisamente por: (1) Los sistemas que están en equilibrio térmico entre sí tienen la misma temperatura. (2) Los sistemas

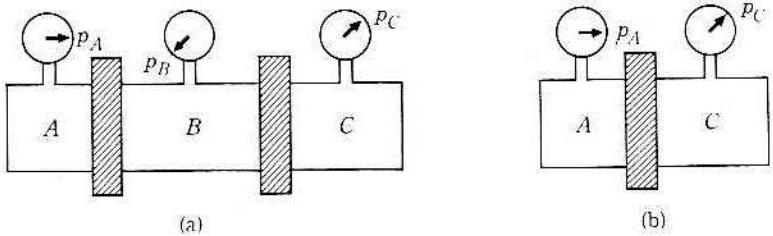


Fig. 6.2 Ley cero.

† El argumento no depende en absoluto de que se escojan gases reales o ideales, líquidos o sólidos.

que no están en equilibrio térmico entre sí tienen diferentes temperaturas. La ley cero, por tanto, nos da una definición operacional de la temperatura que no depende de la sensación fisiológica de «caliente» o «frío». Esta definición está de acuerdo con la fisiológica, ya que dos cuerpos en equilibrio térmico se perciben igual en lo que al calor se refiere. La ley cero se basa en la experiencia de que sistemas en contacto térmico no están en completo equilibrio entre sí mientras no tengan el mismo grado de calor, es decir, la misma temperatura.

6.5 TERMOMETRIA

La ley cero sugiere un método para medir la temperatura de cualquier sistema. Escogemos un sistema, el termómetro, que tiene alguna propiedad y de fácil medición y que varía con una rapidez razonable con la temperatura. Al termómetro se le alcanza el equilibrio térmico con un sistema cuya temperatura es reproducible (por ejemplo, hielo a la temperatura de fusión). Se mide el valor de y. Como termómetro, supongamos que se escogió una pequeña cantidad de gas confinada en una caja de volumen constante provista de un manómetro. Cuando el termómetro alcanza el equilibrio térmico con el hielo en su temperatura de fusión, el indicador del manómetro se detendrá en una posición definida. Esta posición puede marcarse con el número que nos convenga; siguiendo a Celsius, marquemos con cero esta posición. A continuación se deja al termómetro alcanzar el equilibrio con otro sistema de temperatura reproducible: agua en ebullición a una atmósfera de presión. El indicador alcanzará una nueva posición que podemos marcar con un número arbitrario; siguiendo de nuevo a Celsius, marcamos la nueva posición con 100. Entre 0 y 100, colocamos 99 marcas igualmente espaciadas. Los espacios sobre 100 y bajo 0 se dividen en intervalos iguales. El termómetro está listo. Para medir la temperatura de cualquier cuerpo, se deja al termómetro alcanzar el equilibrio térmico con el cuerpo. La posición del indicador corresponde a la temperatura en grados del cuerpo. Hay que hacer una advertencia: la propiedad escogida como propiedad termométrica debe aumentar o disminuir continuamente en valor en la medida en que la temperatura varía en el intervalo de aplicación del termómetro. La propiedad termométrica puede no tener máximos, mínimos ni valores estacionarios en el intervalo de temperaturas en que se usa el termómetro.

6.5.1 La ecuación termométrica

El procedimiento es fácil de reducir a una fórmula mediante la cual puede calcularse la temperatura partiendo del valor medido de la propiedad termométrica y. Sea y_i el valor a la temperatura del hielo e y_s el valor a la temperatura del vapor. Estas temperaturas están separadas por 100 grados. Entonces,

$$\frac{dy}{dt} = \frac{y_s - y_i}{100 - 0} = \frac{y_s - y_i}{100}.$$

El segundo término de esta ecuación es una constante. Multiplicando por dt e integrando, tenemos

$$y = \frac{y_s - y_i}{100} t + C, \tag{6.1}$$

donde C es una constante de integración. Pero a $t = 0$, $y = y_i$. Empleando estos valores, la ecuación (6.1) establece $y_i = C$. Usando este valor para C, la ecuación (6.1) se reduce a

$$y = \frac{y_s - y_i}{100} t + y_i.$$

Resolviendo para t, tenemos

$$t = \frac{y - y_i}{y_s - y_i} 100, \tag{6.2}$$

que es la ecuación termométrica. De los valores medidos de la propiedad termométrica y puede calcularse la temperatura en esta escala particular.

Generalizando, supongamos que escogemos dos valores de temperaturas cualesquiera a los que asignamos los valores arbitrarios t_1 y t_2. Si y_1 e y_2 son los valores de la propiedad termométrica a estas temperaturas, la ecuación termométrica, ecuación (6.2), se convierte en

$$t = t_1 + \frac{y - y_1}{y_2 - y_1} (t_2 - t_1). \tag{6.3}$$

De nuevo, de una medición de y podemos calcular t.

Puede hacerse una objeción a este procedimiento sobre la base de que parece exigirse que la propiedad termométrica sea una función lineal de la temperatura. Esta objeción no tiene fundamento, pues no podemos determinar si una propiedad es o no lineal con la temperatura mientras no escojamos algún método para medirla. De hecho, por su misma naturaleza, el método de operación convierte de forma automática la propiedad termométrica en una función lineal de la temperatura medida en una escala particular. Esto revela una dificultad real asociada a la termometría. Para cada propiedad elegida como propiedad termométrica se obtiene una escala diferente de temperatura. Aunque se elija una misma sustancia, pueden obtenerse diferentes escalas, según la propiedad termométrica elegida. Se trata en verdad de una situación difícil. Imaginemos las consecuencias si existiera un estado de cosas semejante para la medición de la longitud. El tamaño de un centímetro sería diferente según se utilizara un metro de metal, de madera o de papel.

Podemos intentar resolver la situación limitándonos a una clase de sustancias que posean alguna propiedad cuya variación sea la misma con la temperatura. Se nos ocurren los gases. La variación relativa de la presión a volumen constante (o del volumen a presión constante) correspondiente a una variación dada de temperatura tiene casi el mismo valor para todos los gases. La conducta de los gases puede generalizarse en el límite de presión cero a la del gas ideal. Podríamos usar en el termómetro un gas ideal y definir la escala de temperatura basándonos en el gas ideal. Como vimos en el capítulo 2, este procedimiento es muy útil. A pesar de su utilidad, la escala del gas ideal no resuelve la dificultad. En el primer caso, diferentes sustancias establecían diferentes escalas de temperatura, pero al menos cada escala dependía de alguna propiedad de una sustancia *real*. Es cierto que la escala del gas ideal es una generalización, pero resulta que la escala depende de las propiedades de una sustancia *hipotética*.

6.5.2 La escala termodinámica de temperaturas

Afortunadamente hay una salida. La segunda ley de la termodinámica permite establecer una escala de temperaturas independiente de las propiedades de una sustancia, real o hipotética, es la escala de temperaturas *absoluta* o *termodinámica*, llamada escala Kelvin, en honor de *lord* Kelvin, quien demostró por primera vez la posibilidad de establecerla. Escogiendo el mismo tamaño de grado y con la definición de un mol de sustancia, la escala Kelvin y la del gas ideal son numéricamente idénticas. Este hecho no quita generalidad a la escala Kelvin. Establecemos esta identidad por la conveniencia de la escala del gas ideal en comparación con otras escalas de temperatura posibles.

Una vez resueltas las dificultades fundamentales, usamos todo tipo de termómetros con seguridad, exigiendo sólo que si las temperaturas de dos cuerpos A y B se miden con termómetros diferentes, éstos deben coincidir en que $t_A > t_B$, que $t_A = t_B$ o que $t_A < t_B$. Los diferentes termómetros no deben necesariamente coincidir con el valor numérico de t_A o t_B. Si esto es necesario, la lectura de cada termómetro debe reducirse a grados Kelvin y entonces deben coincidir los valores numéricos.

El punto de fusión en la escala Kelvin se determinó en un principio utilizando un termómetro de gas de volumen constante para medir la presión y asignando 100 grados entre el punto de fusión y el punto de ebullición. La temperatura en esta escala centígrada de gas está dada por

$$t = \frac{p - p_i}{p_s - p_i}(100),$$

donde p es la presión a t; p_i y p_s son las presiones en el punto de fusión y en el de ebullición, respectivamente. Resulta que la cantidad

$$T_0 = \lim_{p_i \to 0} \frac{100 p_i}{p_s - p_i}$$

es una constante universal, independiente del gas del termómetro. La temperatura termodinámica T está determinada por

$$T = \lim_{p_i \to 0} \frac{100 p}{p_s - p_i}.$$

Desafortunadamente, aunque el valor T_0 no depende del gas, depende de la exactitud de las mediciones de los valores de p_i y p_s. A medida que aumenta la exactitud de las mediciones, el valor se desplaza de 273,13 a 273,17. Esto no supone un grave problema a temperaturas normales, pero para los investigadores que trabajan a muy bajas temperaturas esto era intolerable. A 1,00 K, una incertidumbre en el origen de $\pm 0{,}01$ K sería comparable a un error en el punto de ebullición del agua de $\pm 4\,^{\circ}\mathrm{C}$.

6.5.3 Definición actual de la escala de temperatura

La definición actual de la escala de temperatura está basada en un punto fijo, el punto triple del agua. La temperatura absoluta de este punto se define con un valor arbitrario de 273,16 K *exactamente*. (El punto triple del agua es aquella temperatura a la cual el

agua líquida pura está en equilibrio con hielo y vapor de agua.) La definición fija el tamaño del *Kelvin*, el «grado» de la escala termodinámica. El tamaño del grado Celsius se define como igual a un grado Kelvin exactamente y el origen de la escala Celsius de temperatura se *define* como 273,15 K *exactamente*. Este punto está muy cerca del punto de fusión del hielo, $t = +0{,}0002\ ^\circ C$. De forma similar, 100 °C está muy cerca del punto de ebullición del agua, pero no es exactamente ese punto. La diferencia es demasiado pequeña para causar problemas.

PREGUNTAS

6.1 Un péndulo que oscila en el vacío continuará su movimiento indefinidamente, pero alcanzará el reposo si se coloca en el aire. ¿Cómo se aplican la primera y la segunda ley a estas situaciones?

6.2 ¿Cuál es la propiedad termométrica utilizada en los termómetros ordinarios de mercurio?

PROBLEMAS

Factor de conversión:

1 watt = 1 joule/segundo.

6.1 Un motor eléctrico necesita 1 kilowatt-hora para funcionar durante un periodo específico de tiempo. Durante ese tiempo produce 3200 kilojoules de trabajo mecánico. ¿Cuánta energía se disipa por fricción y en el bobinado del motor?

6.2 Un rodamiento de masa 10 g cae de una altura de 1 m y alcanza el reposo. ¿Cuánta energía se disipa como energía térmica?

6.3 Una bala de masa 30 g, sale del cañón de un rifle con una velocidad de 900 m/s. ¿Cuánta energía se disipa para que la bala alcance el reposo?

6.4 Una de las proposiciones del llamado programa de combustibles sintéticos es gasificar carbón *in situ* introduciendo vapor en la veta de hulla subterránea, convirtiendo así el carbón en CO y H_2 por la reacción agua-gas:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2.$$

Para que esta reacción se lleve a cabo, es necesario suministrar 175,30 kJ de energía por cada mol de carbono consumido. La energía se obtiene quemando el carbón en aire u oxígeno, introduciendo después vapor en la corriente gaseosa. La reacción

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

suministra 393,51 kJ por cada mol de carbono quemado. Cuando la mezcla obtenida se utiliza finalmente como combustible, se recuperan 282,98 kJ/mol de CO y 285,83 kJ/mol de H_2.

a) ¿Qué fracción de carbón debe quemarse hasta CO_2 para que la reacción agua-gas se lleve a cabo?

b) Ajústese a la cantidad de carbón quemado necesaria para llevar a cabo el proceso (suponiendo que no hay pérdidas). ¿Qué cantidad adicional de energía se obtiene de la combustión de CO y H_2 de la que se obtendría si se hubiera quemado el carbón directamente?

6.5 a) Supóngase que utilizamos la presión de vapor de equilibrio del agua como propiedad termométrica para construir una escala de temperatura, t. En función de la temperatura Celsius, t, la presión de vapor es (aproximadamente hasta el mmHg más próximo)

t/°C	0	25	50	75	100
p/mmHg	5	24	93	289	760

Si las temperaturas fijas, fusión del hielo y ebullición, están separadas por 100° en la escala t', ¿cuáles serán las temperaturas t' correspondientes a $t = 0$, 25, 50, 75 y 100 °C? Represéntese gráficamente t' *versus* t.

b) Las presiones de vapor del benceno y agua en función de la temperatura Celsius tienen los valores siguientes:

t/°C	7,6	26,1	60,6	80,1
$p\,(C_6H_6)$/mmHg	40	100	400	760
$p\,(H_2O)$/mmHg	8	25	154	356

Grafíquese la presión de vapor del benceno como una función de t', la temperatura en la escala de presión del vapor del agua.

6.6 La longitud de una barra de metal está dada en función de la temperatura Celsius t por

$$l = l_0(1 + at + bt^2),$$

donde a y b son constantes. Una escala de temperatura, t', está definida en función de la longitud de la barra de metal, tomando 100° entre el punto de fusión del hielo y el punto de ebullición del agua. Hállese la relación entre t' y t.

6.7 Con la escala de la temperatura absoluta, T, el cero en la escala Celsius está definido como 273,15 K, exactamente. Supóngase que se ha de definir una escala absoluta, T', tal que el cero de la escala Celsius sea 300 K, exactamente. Si el punto de ebullición del agua en la escala Celsius es 100 °C, ¿cuál sería el punto de ebullición del agua en la escala T'?

7

Energía y la primera ley de la termodinámica; termoquímica

7.1 TERMINOS TERMODINAMICOS: DEFINICIONES

Al comenzar el estudio de la termodinámica es importante comprender el sentido preciso de los términos termodinámicos que se emplearán. Las siguientes definiciones de J. A. Beattie son breves y claras†.

«*Sistema, frontera, entorno.* Un *sistema* termodinámico es aquella parte del universo físico cuyas propiedades se están investigando...

»El sistema está confinado a un lugar definido en el espacio por la *frontera* que lo separa del resto del universo, el entorno...

»Un sistema es *aislado* cuando la frontera evita cualquier interacción con el medio exterior. Un sistema aislado no produce efectos observables sobre el entorno...

»Un sistema es *abierto* cuando pasa masa a través de la frontera, *cerrado* cuando no hay paso de masa a través de la frontera...

»*Propiedades de un sistema.* Las propiedades de un sistema son aquellos atributos físicos que se perciben por los sentidos o que pueden hacerse perceptibles mediante ciertos métodos experimentales de investigación. Las propiedades se dividen en dos clases: (1) no medibles, como la clase de sustancias que componen un sistema y los estados de agregación de sus partes, y (2) medibles, como presión y volumen, a las cuales se les puede asignar, por comparación directa o indirecta con un patrón, un valor numérico.

»*Estado de un sistema.* Un sistema se encuentra en un estado definido cuando cada una de sus propiedades tiene un valor determinado. Debemos saber, por el estudio experimental del sistema o por la experiencia con sistemas semejantes, qué propiedades deben tenerse en consideración para definir el estado del sistema con precisión suficiente para el propósito buscado...

»*Cambio de estado, trayectoria, ciclo, proceso.* Sometamos un sistema a un cambio de estado desde un estado específico inicial hasta un estado específico final.

»El *cambio de estado* está completamente definido cuando se especifican los estados inicial y final.

»La *trayectoria* del cambio de estado se define especificando el estado inicial, la secuencia de estados intermedios dispuestos en el orden que recorre el sistema y el estado final.

»Un *proceso* es el método de operación mediante el cual se realiza un cambio de estado. La descripción de un proceso consiste en establecer todo o parte de lo siguiente: (1) la frontera;

† J. A. Beattie, *Lectures on Elementary Chemical Thermodynamics.* (Publicado con permiso del autor.)

(2) el cambio de estado, la trayectoria o los efectos producidos en el sistema durante cada etapa del proceso, y (3) los efectos producidos en el entorno durante cada etapa del proceso.

»Supongamos que un sistema sometido a un cambio de estado regresa a su estado inicial. La trayectoria de esta transformación cíclica se llama *ciclo* y el proceso mediante el cual se realizó la transformación se llama proceso cíclico.

»Una *variable de estado* es aquella que tiene un valor definido cuando se especifica el estado de un sistema...»

El lector no debe engañarse por la simplicidad y claridad de estas definiciones. Los significados, aunque en apariencia «evidentes», son precisos. Estas definiciones deben comprenderse bien, de tal manera que cuando aparezca un término se le reconozca como poseedor de un significado preciso. En los ejemplos que siguen debe responderse mentalmente a las preguntas: ¿Qué es un sistema? ¿Dónde existe una frontera? ¿Cuál es el estado inicial? ¿Cuál es el estado final? ¿Cuál es la trayectoria de la transformación? Estas preguntas y otras pertinentes serán de gran ayuda para aclarar el análisis y es indispensable planteárselas antes de comenzar a trabajar en cualquier problema.

Casi siempre un sistema debe estar dentro de un recipiente, de forma que, *en general*, la frontera coincidirá con la superficie interior del recipiente. Como ya vimos en el capítulo 2, el estado de un sistema se describe especificando los valores de un número suficiente de variables de estado. En el caso de sustancias puras suele ser suficiente con dos variables intensivas como T y p.

7.2 TRABAJO Y CALOR

Los conceptos de trabajo y calor son de importancia fundamental en termodinámica y sus definiciones deben comprenderse en su totalidad, pues el uso del término *trabajo* en termodinámica es mucho más restringido que en física general y el uso del término *calor* es muy diferente del significado cotidiano de la palabra. He aquí las definiciones dadas por J. A. Beattie†.

«*Trabajo.* En termodinámica, trabajo se define como cualquier cantidad que fluye a través de la frontera de un sistema durante un cambio de estado y que puede usarse por completo para elevar un cuerpo en el entorno.»

Deben señalarse diversos aspectos de esta definición de trabajo.

1. El trabajo sólo aparece en la frontera de un sistema.
2. El trabajo sólo aparece *durante* un cambio de estado.
3. El trabajo se manifiesta por su efecto en el entorno.
4. La cantidad de trabajo es igual a mgh, donde m es la masa elevada; g, la aceleración debida a la gravedad, y h, la altura a que se ha elevado el cuerpo.
5. El trabajo es una cantidad algebraica; es positiva si se eleva la masa (h es $+$), en cuyo caso decimos que se ha producido trabajo en el entorno o ha fluido *hacia* el entorno; es negativa cuando la masa desciende (h es $-$) y entonces decimos que se ha destruido trabajo o ha fluido *desde* el entorno‡.

«*Calor.* Explicamos el alcance del equilibrio térmico de dos sistemas afirmando que una cantidad de calor Q fluye del sistema de temperatura más elevada al sistema de temperatura inferior.

† J. A. Beattie, *op. cit.*

‡ Con permiso del autor, partes de este párrafo siguen muy de cerca la exposición de Beattie.

»En termodinámica se define el calor como una cantidad que fluye a través de la frontera de un sistema durante un cambio de estado en virtud de una diferencia de temperatura entre el sistema y su entorno y que fluye de un punto de temperatura mayor a otro de temperatura menor†.»

Debemos hacer hincapié en lo siguiente:

1. El calor sólo aparece en la frontera del sistema.
2. El calor sólo aparece *durante* un cambio de estado.
3. El calor se manifiesta por un efecto en el entorno.
4. La cantidad de calor es igual al número de gramos de agua del entorno que aumentan su temperatura en un grado partiendo de una temperatura específica bajo una presión específica. (Debemos convenir el uso de un termómetro particular.)
5. El calor es una cantidad algebraica; es positiva si una masa de agua en el entorno se enfría, en cuyo caso decimos que ha fluido calor *desde* el entorno; es negativa si una masa de agua en los alrededores se calienta, y entonces decimos que ha fluido calor *hacia* el entorno‡.

En estas definiciones de calor y trabajo es de gran importancia que el juicio acerca de si se produce o no flujo de calor o de trabajo en la transformación esté basado en los *efectos producidos en el entorno*, no en lo que ocurre en el interior del sistema. El siguiente ejemplo aclara este aspecto y la distinción entre calor y trabajo.

Consideremos un sistema consistente en 10 g de agua líquida contenida en un recipiente abierto bajo una presión constante de 1 atm. Inicialmente, el agua está a 25 °C, así que describimos el estado inicial por $p = 1$ atm, $t = 25$ °C. Se sumerge luego el sistema en, digamos, 100 g de agua a una temperatura mayor, 90 °C. El sistema permanece en contacto con los 100 g de agua hasta que la temperatura de los 100 g de agua baje a 89 °C, después de lo cual se separa el sistema. Decimos entonces que han fluido 100 unidades de calor desde el medio exterior, pues los 100 g de agua han experimentado un descenso de temperatura de 1 °C. El estado final del sistema se describe por $p = 1$ atm, $t = 35$ °C.

Consideremos ahora el mismo sistema, 10 g de agua, $p = 1$ atm, $t = 25$ °C y sumerjamos una rueda de paletas a la cual hace girar una masa que cae (Fig. 7.1). Graduando adecuadamente la magnitud de la masa que cae y la altura h que recorre, puede disponerse el experimento de modo que, después de caer la masa una vez, la temperatura aumente hasta 35 °C. El estado final será $p = 1$ atm, $t = 35$ °C. El *cambio de estado* del sistema en este experimento es el mismo que el logrado en el experimento anterior. En este caso no hubo flujo de calor, pero sí un flujo de trabajo. Una masa es menor en el entorno.

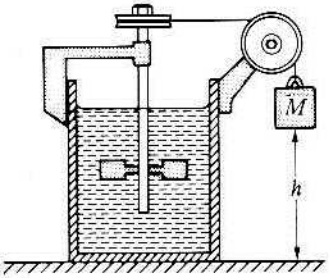


Figura 7.1

† J. A. Beattie, *op. cit.*

‡ Con permiso del autor, partes de este párrafo siguen muy de cerca la exposición de Beattie.

Si no hubiésemos observado el aparato mientras se efectuaba el cambio de estado, pero hubiésemos *observado el sistema* antes y después del cambio de estado, no habríamos podido deducir nada acerca del flujo de calor o de trabajo implicados. Sólo habríamos podido concluir que la temperatura del sistema fue más alta después que antes del experimento; como veremos, esto implica que la *energía* del sistema aumentó. Por otra parte, si observáramos el entorno antes y después, hallaríamos la masa de agua fría y/o el peso en una posición más baja. De estas observaciones acerca del entorno, podríamos deducir de inmediato las cantidades de calor y trabajo que han fluido en la transformación†.

Debe quedar claro que el hecho de que un sistema esté más caliente, esto es, a mayor temperatura luego de algunas transformaciones, no significa que tenga más «calor», podría igualmente tener más «trabajo». El sistema no tiene «calor» ni «trabajo». El empleo de estos términos con este significado debe evitarse a toda costa. Este uso refleja una confusión entre los conceptos de calor y temperatura.

El experimento esquematizado en la figura 7.1 es el experimento clásico de Joule sobre el «equivalente mecánico del calor». Este experimento, junto con otros realizados anteriormente por Rumford, contribuyeron a demoler la teoría del calórico y establecieron que, en cierto sentido, el «calor» es equivalente a la energía mecánica ordinaria. Aún hoy día se describe este experimento con la expresión «el trabajo se convierte en "calor"». Según la definición moderna del término, el experimento de Joule no implica calor. Las observaciones de Joule se describen ahora diciendo que la destrucción de trabajo en el entorno produce un incremento en la temperatura del sistema. O, con menos rigidez, el trabajo en el entorno se convierte en energía térmica del sistema.

Los dos experimentos, inmersión del sistema en agua caliente y rotación de una rueda de paletas en el sistema, conllevan el mismo *cambio de estado*, pero diferentes efectos de calor y trabajo. Las cantidades de calor y trabajo dependen del proceso y, por tanto, de la *trayectoria* que une los estados inicial y final. Calor y trabajo se denominan *funciones de la trayectoria*.

7.3 TRABAJO DE EXPANSION

Si un sistema altera su volumen contra la acción de una presión, se produce un efecto de trabajo en el entorno. Este trabajo de expansión se presenta en la mayoría de las situaciones prácticas. El sistema es una cantidad de gas contenida en un cilindro dotado de un pistón D (Fig. 7.2a). Se supone que el pistón carece de masa y que se mueve sin fricción. El cilindro se sumerge en un termostato y así la temperatura del sistema permanece constante durante el cambio de estado. Mientras no se especifique lo contrario, en todos estos experimentos con cilindros se entiende que en el espacio sobre el pistón se ha hecho el vacío de manera que no hay presión de aire que empuje el pistón hacia abajo.

En el estado inicial se sujeta el pistón D contra una serie de topes S por la presión del gas. La segunda serie de topes S sirve para frenar el pistón después de retirar los primeros. El estado inicial del sistema se describe por T, p_1, V_1. Colocamos una masa pequeña M sobre el pistón; esta masa debe ser suficientemente pequeña para que al retirar los topes S, el pistón suba hasta chocar con los topes S. El estado final del sistema es

† El trabajo de expansión que acompaña al aumento de temperatura es insignificantemente pequeño y se ha ignorado debido a que dificulta la exposición.

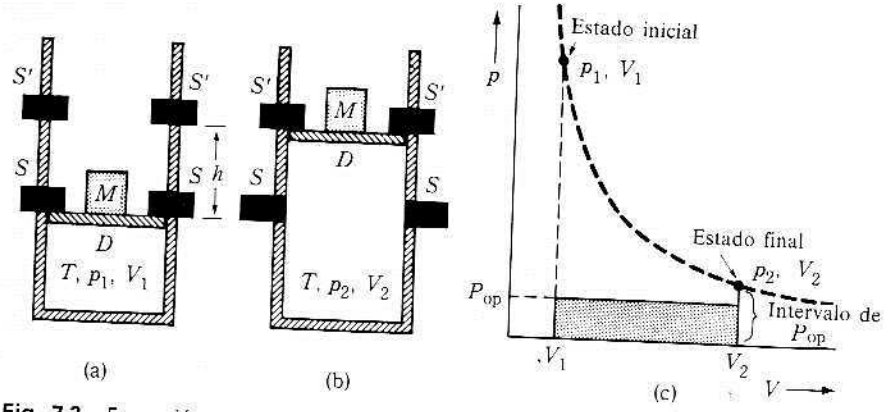


Fig. 7.2 Expansión en una sola etapa. (a) Estado inicial. (b) Estado final. (c) Trabajo producido en una expansión en una sola etapa, $W = P_{op}(V_2 - V_1)$.

T, p_2, V_2 (Fig. 7.2b). La frontera está constituida por las paredes interiores del cilindro y del pistón; la frontera se expande durante el cambio para encerrar un volumen mayor V_2. En esta transformación se ha producido trabajo, pues en el *entorno* se ha elevado una masa M una distancia vertical h contra la fuerza de la gravedad Mg. La cantidad de trabajo producido es

$$W = Mgh. \tag{7.1}$$

Si el área del pistón es A, la presión que actúa hacia abajo sobre el pistón es $Mg/A = P_{op}$, la presión que se *opone* al movimiento del pistón. En consecuencia, $Mg = P_{op}A$. Empleando este valor en la ecuación (7.1), tenemos

$$W = P_{op}Ah.$$

Sin embargo, el producto Ah es simplemente el volumen adicional encerrado por la frontera en el cambio de estado. En consecuencia, $Ah = V_2 - V_1 = \Delta V$ y tenemos†

$$W = P_{op}(V_2 - V_1). \tag{7.2}$$

El trabajo producido en el cambio de estado, ecuación (7.2), está representado gráficamente en la figura 7.2(c) por el área sombreada del diagrama p-V. La curva discontinua es la isoterma del gas, sobre la cual se han indicado los estados inicial y final. Es evidente que M puede tomar cualquier valor arbitrario entre cero y algún límite superior y aun permitir al pistón alcanzar los topes S. Se sigue de esto que P_{op} puede tomar cualquier valor en el intervalo $0 \leqslant P_{op} \leqslant p_2$ y entonces la cantidad de trabajo producido puede tener también cualquier valor entre cero y algún límite superior. *El trabajo es una función de la trayectoria.* Debe tenerse siempre presente que P_{op} es arbitrario y no relacionado con la presión del sistema.

† Las diferencias entre los valores de una función de estado para los estados final e inicial ocurren con tanta frecuencia en termodinámica que se usa una notación especial abreviada. La letra griega mayúscula delta, Δ, precede al símbolo de la función de estado. El símbolo ΔV se lee «delta de uve» o «aumento de volumen» o «diferencia de volumen». El símbolo Δ significa siempre una *diferencia* de dos valores, que se toma *siempre* en este orden: valor final menos valor inicial.

El signo de W está determinado por el signo de ΔV, ya que $P_{op} = Mg/A$ es siempre positivo. En expansión, $\Delta V = +$ y $W = +$; la masa se eleva. En compresión, $\Delta V = -$, $W = -$; la masa cae.

7.3.1 Expansión en dos etapas

Como está planteada, la ecuación (7.2) es correcta sólo si P_{op} es constante durante el cambio de estado. Es fácil imaginar otros caminos más complicados para realizar la expansión. Supongamos que se coloca una masa grande sobre el pistón durante la primera parte de la expansión desde V_1 hasta algún volumen intermedio V'; luego una masa pequeña reemplaza a la grande en la expansión de V' a V_2. En tal expansión de dos etapas, aplicamos la ecuación (7.2) a cada etapa de la expansión, usando valores diferentes de P_{op} para cada etapa. El trabajo total producido será entonces la suma de las cantidades producidas en cada etapa

$$W = W_{\text{primera etapa}} + W_{\text{segunda etapa}} = P'_{op}(V' - V_1) + P''_{op}(V_2 - V').$$

La cantidad de trabajo producido en el trabajo de expansión en dos etapas está representada por el área sombreada de la figura 7.3 para el caso especial $P''_{op} = p_2$.

Una comparación de las figuras 7.2 y 7.3 muestra que, para el mismo cambio de estado, la expansión en dos etapas produce más trabajo que la expansión en una etapa. Si se hubiera medido el calor se habría encontrado también que con cada trayectoria están asociadas diferentes cantidades de calor.

7.3.2 Expansión en varias etapas

El trabajo producido en una expansión en varias etapas es la suma de las pequeñas cantidades de trabajo producidas en cada etapa. Si P_{op} permanece constante mientras el volumen aumenta una cantidad infinitesimal dV, entonces la pequeña cantidad de trabajo dW está dada por

$$dW = P_{op}\, dV. \tag{7.3}$$

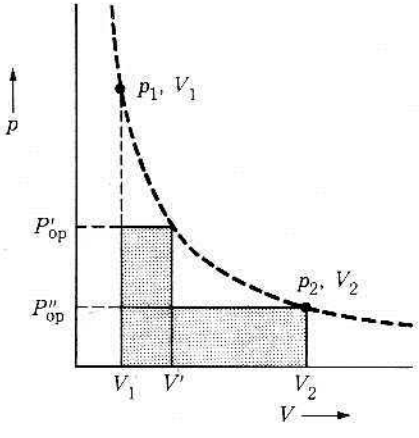


Fig. 7.3 Trabajo producido por una expansión en dos etapas, $W = P'_{op}(V' - V_1) + P''_{op}(V_2 - V')$.

El trabajo total producido en la expansión de V_1 a V_2 es la integral

$$W = \int_1^2 đW = \int_{V_1}^{V_2} P_{op}\, dV, \tag{7.4}$$

que es la expresión general para el trabajo de expansión de un sistema cualquiera. Una vez conocido P_{op} como una función del volumen, la evaluación de la integral sigue los métodos corrientes.

Obsérvese que la integración de la diferencial $đW$ no se realiza con los métodos ordinarios. La integral de una diferencial ordinaria dx entre límites proporciona una diferencia finita, Δx,

$$\int_{x_1}^{x_2} dx = x_2 - x_1 = \Delta x,$$

pero la integral de $đW$ es la suma de pequeñas cantidades de trabajo producidas a lo largo de cada elemento de la trayectoria,

$$\int_1^2 đW = W,$$

donde W es la cantidad total de trabajo producido. Esto explica por qué empleamos $đ$ en vez de d como es costumbre. La diferencial $đW$ es una *diferencial inexacta*, dx es una *diferencial exacta*. Más adelante nos referiremos de nuevo a este tema.

7.4 TRABAJO DE COMPRESION

El trabajo destruido en una compresión se calcula empleando la misma ecuación que se utiliza para calcular el trabajo producido en una expansión. En una compresión, el volumen final es menor que el volumen inicial, de manera que en cada etapa ΔV es negativo; en consecuencia, el trabajo total destruido es negativo. El signo aparece automáticamente en el proceso de integración si el volumen correspondiente al estado final es el límite superior, y el del estado inicial, el límite inferior en la integral de la ecuación (7.4). Sin embargo, si se compara el trabajo de expansión con el trabajo de compresión, hay algo más que un cambio de signo. Para comprimir el gas necesitamos sobre el pistón masas mayores que las elevadas en la expansión. Por tanto, en la compresión de un gas se destruye más trabajo que el producido en la expansión. La compresión de un gas en una etapa ilustra este hecho.

El sistema es el mismo que consideramos antes, un gas mantenido a temperatura constante T, pero el estado inicial es ahora el estado expandido T, p_2, V_2, mientras que el estado final es el de compresión T, p_1, V_1. Los topes están colocados de manera que el pistón descansa sobre ellos. La figura 7.4(a) y (b) indica que si deseamos comprimir el gas hasta el volumen final V_1 en una etapa, debemos elegir una masa suficientemente grande para que produzca una presión opuesta P_{op} *por lo menos* tan grande como la presión final p_1. La masa puede ser mayor que ésta pero no menor. Si escogemos la masa M como equivalente a $P_{op} = p_1$, el trabajo destruido es igual al área rectangular sombreada de la figura 7.4(c), con signo negativo, por supuesto:

$$W = P_{op}(V_1 - V_2).$$

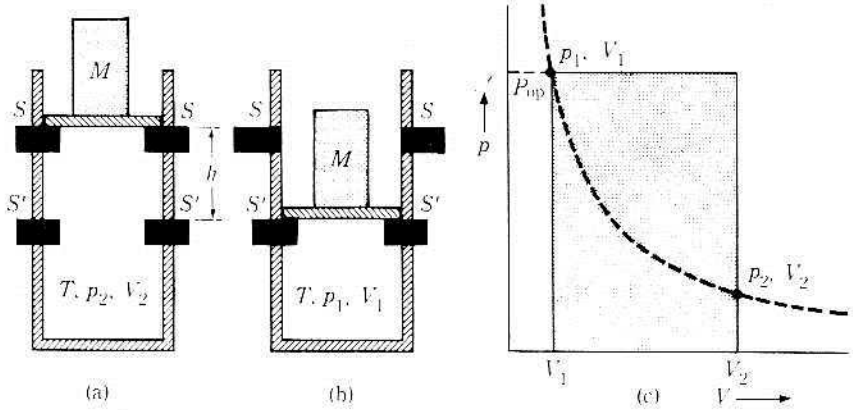


Fig. 7.4 Compresión en una etapa. (a) Estado inicial. (b) Estado final. (c) Trabajo destruido en una compresión en una etapa, $W = P_{op}(V_1 - V_2)$.

El trabajo destruido en la compresión en una etapa es mucho mayor que el producido en la expansión en una etapa, figura 7.2(c). Podemos destruir cantidades mayores de trabajo en esta compresión utilizando masas mayores.

Si la compresión se efectúa en dos etapas, comprimiendo primero con una masa más ligera hasta un volumen intermedio y luego la masa mayor hasta el volumen final, se destruye una cantidad menor de trabajo; el trabajo destruido es el área de los rectángulos sombreados de la figura 7.5.

7.5 CANTIDADES MINIMAS Y MAXIMAS DE TRABAJO

En la expansión en dos etapas se produjo más trabajo que en la expansión en una etapa. Es razonable pensar que si la expansión se efectuara en muchas etapas utilizando una gran masa al comienzo y haciéndola menor a medida que avanza la expansión, podría producirse más trabajo. Esto es correcto, pero hay un límite en el procedimiento. Las masas no deben ser tan grandes que compriman el sistema en vez de permitir su expansión. Realizando la expansión en un número de etapas progresivamente mayor, el valor del trabajo puede crecer hasta un valor máximo definido†. Similarmente, el trabajo des-

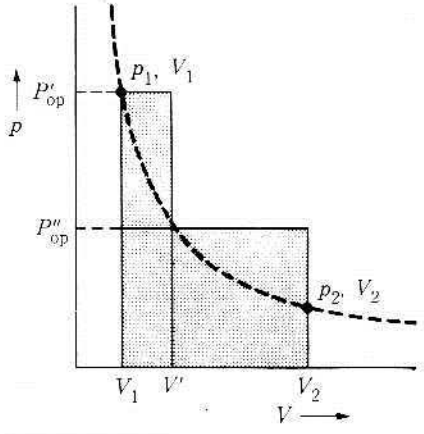


Fig. 7.5 Trabajo destruido en una compresión en dos etapas, $W = P'_{op}(V' - V_2) + P''_{op}(V_1 - V')$.

† Esto es verdad sólo si la temperatura es constante durante la trayectoria del cambio de estado. Si se permite variar la temperatura a lo largo de la trayectoria, no hay límite superior al trabajo producido.

truido en una compresión en dos etapas es menor que el destruido en una compresión en una etapa. En una compresión en varias etapas se destruye menos trabajo.

El trabajo de expansión está dado por

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P_{op}\, dV.$$

Para que la integral tenga un valor máximo, P_{op} debe tener el mayor valor posible en cada etapa del proceso. Si se efectúa una expansión, P_{op} debe ser menor que la presión p del gas. En consecuencia, para obtener el trabajo máximo debemos ajustar en cada etapa la presión de oposición a $P_{op} = p - dp$, un valor infinitesimalmente menor que la presión del gas. Entonces

$$W_m = \int_{V_i}^{V_f} (p - dp)\, dV = \int_{V_i}^{V_f} (p\, dV - dp\, dV),$$

donde V_i y V_f son los volúmenes inicial y final. El segundo término de la integral es un infinitésimo de orden superior al primero y tiene un límite de cero. Así, para el trabajo máximo de expansión,

$$W_m = \int_{V_i}^{V_f} p\, dV. \tag{7.5}$$

De forma similar, calculamos el trabajo mínimo requerido para la compresión estableciendo para P_{op} en cada etapa un valor infinitesimalmente mayor que la presión del gas, $P_{op} = p + dp$. El argumento nos lleva, como es evidente, a la ecuación (7.5) para el trabajo mínimo de compresión requerido si V_i y V_f son los volúmenes inicial y final en la compresión. La ecuación (7.5) es, por supuesto, general y no sólo para los gases.

Para el gas ideal, la cantidad máxima de trabajo producido en la expansión o mínimo destruido en la compresión es igual al área sombreada bajo la isoterma de la figura 7.6. El trabajo máximo o mínimo en un cambio de estado isotérmico se calcula fácilmente, pues $p = nRT/V$. Utilizando este valor para la presión, en la ecuación (7.5), tenemos

$$W_{\text{máx, mín}} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V}\, dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}. \tag{7.6}$$

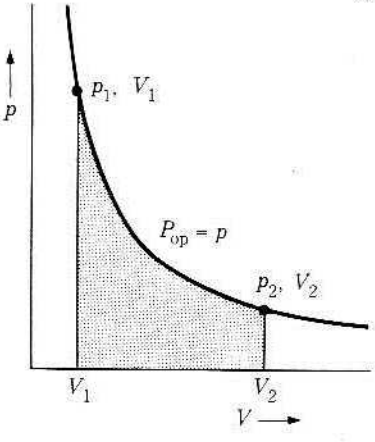


Fig. 7.6 $W_{máx}$ o $W_{mín}$.

En las condiciones descritas, n y T son constantes durante el cambio y pueden sacarse del signo de integración. Nótese que en expansión $V_f > V_i$, por tanto, el logaritmo de la razón es positivo; en compresión, $V_f < V_i$, la razón es menor que la unidad y el logaritmo es negativo. De esta manera, el signo de W se determina automáticamente.

7.6 TRANSFORMACIONES REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

Consideremos el mismo sistema anterior, una cantidad de gas confinado dentro de un cilindro a una temperatura constante T. Expandimos el gas del estado T, p_1, V_1 al estado T, p_2, V_2, luego comprimimos el gas a su estado inicial. El gas ha sido sometido a una transformación *cíclica*, ya que al final retorna a su estado inicial. Supongamos que el ciclo se realiza mediante dos procesos diferentes y calculemos el trabajo neto W_{ciel} efectuado durante cada proceso.

Proceso I. Expansión en una etapa con $P_{\text{op}} = p_2$; después compresión en una etapa con $P_{\text{op}} = p_1$.

El trabajo producido en la expansión es, según la ecuación (7.4),

$$W_{\text{exp}} = p_2(V_2 - V_1),$$

mientras el trabajo producido en la compresión es

$$W_{\text{comp}} = p_1(V_1 - V_2).$$

El trabajo neto efectuado en el ciclo es la suma de estos dos:

$$W_{\text{ciel}} = p_2(V_2 - V_1) + p_1(V_1 - V_2) = (p_2 - p_1)(V_2 - V_1).$$

Como $V_2 - V_1$ es positivo y $p_2 - p_1$ es negativo, W_{ciel} es negativo. En este ciclo se ha destruido trabajo neto. El sistema ha regresado a su estado inicial, pero no así el entorno; en el entorno hay masas que están a menor altura que al principio.

Proceso II. Expansión límite en múltiples etapas con $P_{\text{op}} = p$; después compresión límite en múltiples etapas con $P_{\text{op}} = p$.

Según la ecuación (7.5), el trabajo producido en la expansión es

$$W_{\text{exp}} = \int_{V_1}^{V_2} p\, dV,$$

mientras que el trabajo producido en la compresión es [Ec. (7.5)]

$$W_{\text{comp}} = \int_{V_2}^{V_1} p\, dV.$$

El efecto del trabajo neto en el ciclo es

$$W_{\text{ciel}} = \int_{V_1}^{V_2} p\, dV + \int_{V_2}^{V_1} p\, dV = \int_{V_1}^{V_2} p\, dV - \int_{V_1}^{V_2} p\, dV = 0.$$

(El cambio de signo en la segunda integral se debe al intercambio de los límites de integración.) Si la transformación se ha realizado por este segundo método, el sistema ha regresado a su estado inicial y el entorno también ha recuperado *sus condiciones iniciales*, pues no se ha producido efecto de trabajo neto.

Supongamos que un sistema experimenta un cambio de estado mediante una secuencia específica de estados intermedios y luego regresa a su estado original mediante la realización de las mismas etapas en orden inverso. Si el entorno también han regresado a su estado original, la transformación en las dos direcciones es *reversible*. El proceso correspondiente es un proceso reversible. Si el entorno no ha regresado a su estado original después del ciclo, la transformación y el proceso son *irreversibles*.

Claramente, el segundo proceso descrito es reversible, mientras el primero es irreversible. Hay otra característica importante en los procesos reversibles e irreversibles. En el proceso irreversible descrito, se coloca un único peso sobre el pistón, se retiran los topes y el pistón se dispara hasta la posición final. Mientras esto ocurre, el equilibrio interno del gas se pierde, se establecen corrientes de convección y la temperatura fluctúa. Se requiere un intervalo finito de tiempo para lograr el equilibrio del gas bajo estas nuevas condiciones. Una situación semejante ocurre en el proceso irreversible de compresión. Esta conducta contrasta con la expansión reversible en la cual la presión de oposición en cada etapa difiere sólo infinitesimalmente de la presión de equilibrio del sistema y el volumen aumenta sólo infinitesimalmente. En el proceso reversible, el equilibrio interno del gas es alterado sólo infinitesimalmente y en el límite no se altera. En consecuencia, en cualquier etapa de una transformación reversible, el sistema se desvía del equilibrio sólo en una cantidad infinitesimal.

Como es evidente, no nos es posible realizar una transformación reversible. Si el aumento de volumen fuera realmente infinitesimal, se precisaría un intervalo de tiempo infinito. Por eso los procesos reversibles no son reales sino *ideales*. *Los procesos reales son siempre irreversibles*. Con paciencia y cuidado podemos aproximarnos mucho a la reversibilidad, pero no lograrla. Los procesos reversibles son importantes porque los efectos del trabajo asociado con ellos representan valores máximos o mínimos. Así, la capacidad de una transformación especificada para producir trabajo está limitada; en realidad se producirá menos, pero no podemos esperar que produzca más.

En el ciclo isotérmico descrito antes, el trabajo neto producido en el ciclo irreversible fue negativo; es decir, se destruyó trabajo neto. Esta es una característica fundamental de toda transformación *irreversible* y, en consecuencia, de toda transformación cíclica isotérmica *real*. Si se mantiene cualquier sistema a temperatura constante y se somete a una transformación cíclica mediante procesos irreversibles (procesos reales), se destruye en el entorno una cantidad neta de trabajo. Esta es, de hecho, una afirmación de la segunda ley de la termodinámica. El máximo efecto del trabajo será el producido en un ciclo isotérmico reversible, y éste es, como vimos, $W_{\text{cicl}} = 0$. Por consiguiente, no podemos esperar lograr una cantidad positiva de trabajo en el entorno a partir de una transformación cíclica de un sistema mantenido a temperatura constante.

Un examen de los argumentos presentados antes muestra que las conclusiones generales logradas no dependen de que el sistema escogido como ilustración conste de un gas; las conclusiones son válidas con independencia de la constitución del sistema. Por tanto, para calcular el trabajo de expansión producido en la transformación de cualquier sistema, usamos la ecuación (7.4), y para calcular el trabajo producido en una transformación reversible, hacemos $P_{\text{op}} = p$ y empleamos la ecuación (7.5).

Modificando de forma apropiada los argumentos puede demostrarse que las conclusiones generales obtenidas son correctas para cualquier clase de trabajo: trabajo eléctrico, trabajo realizado contra un campo magnético, etc. Para calcular las cantidades de estas

otras clases de trabajo no podemos, por supuesto, utilizar la integral de la presión sobre el volumen, sino la integral de la fuerza apropiada sobre el desplazamiento correspondiente.

7.7 ENERGIA Y PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA

El trabajo producido en una transformación cíclica es la suma de las pequeñas cantidades de trabajo $đW$ producidas en cada etapa del ciclo. De forma análoga, el calor transferido desde el entorno en una transformación cíclica es la suma de las pequeñas cantidades de calor $đQ$, transferidas en cada etapa del ciclo. Estas sumas se simbolizan mediante las *integrales cíclicas* de $đW$ y $đQ$:

$$W_{\text{cicl}} = \oint đW, \qquad Q_{\text{cicl}} = \oint đQ.$$

En general, W_{cicl} y Q_{cicl} no son cero, una característica de las funciones de trayectoria.

Por el contrario, obsérvese que si sumamos las diferenciales de cualquier *propiedad de estado* del sistema para cualquier ciclo, la diferencia total, la integral cíclica, debe ser cero. Como en cualquier ciclo el sistema acaba regresando al estado inicial, la diferencia total en valor de cualquier propiedad de estado debe ser cero. A la inversa, si encontramos una cantidad diferencial dy tal que

$$\oint dy = 0 \qquad \text{(para todos los ciclos)}, \tag{7.7}$$

entonces dy es la diferencial de alguna propiedad de estado del sistema. Este es un teorema puramente matemático, establecido aquí en lenguaje físico. Usando este teorema y la primera ley de la termodinámica, descubrimos la existencia de una propiedad de estado del sistema, la *energía*.

La primera ley de la termodinámica es el enunciado de la siguiente experiencia universal: *Si un sistema se somete a cualquier transformación cíclica, el trabajo producido en el entorno es igual al calor que fluye desde el entorno.* En términos matemáticos, la primera ley establece que

$$\oint đW = \oint đQ \qquad \text{(para todos los ciclos)}. \tag{7.8}$$

El sistema no experimenta cambio neto en el ciclo, pero las condiciones del entorno varían. Si las masas del entorno son más altas después del ciclo que antes, entonces algunos cuerpos del entorno deben estar más fríos. Si las masas son más bajas, entonces algunos cuerpos deben estar más calientes.

Reordenando la ecuación (7.8), tenemos

$$\oint (đQ - đW) = 0 \qquad \text{(para todos los ciclos)}. \tag{7.9}$$

Si la ecuación (7.9) es cierta, entonces el teorema matemático exige que el integrando sea la diferencial de alguna propiedad de estado del sistema. Esta propiedad del estado se denomina *energía*, U, del sistema y la diferencial es dU, definida por

$$dU \equiv đQ - đW; \tag{7.10}$$

tenemos, entonces,

$$\oint dU = 0 \qquad \text{(para todos los ciclos).} \tag{7.11}$$

Así, a partir de la primera ley, que relaciona los efectos del trabajo y el calor observados en el entorno en una transformación cíclica, deducimos la existencia de una propiedad de estado del sistema, la energía. La ecuación (7.10) es una formulación equivalente de la primera ley.

La ecuación (7.10) muestra que cuando aparecen en la frontera pequeñas cantidades de calor y trabajo, $đQ$ y $đW$, la energía del sistema experimenta un cambio dU. Integramos la ecuación (7.10) para un cambio finito de estado:

$$\int_i^f dU = \int_i^f đQ - \int_i^f đW,$$

$$\Delta U = Q - W, \tag{7.12}$$

donde $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$. Obsérvese que sólo se ha definido una diferencia de energía $dU \bullet \Delta U$, de manera que podemos calcular la diferencia de energía en un cambio de estado, pero no podemos asignarle un valor *absoluto* a la energía del sistema en un estado particular.

Podemos demostrar que la energía se conserva en cualquier cambio de estado. Consideremos una transformación arbitraria en un sistema A; entonces,

$$\Delta U_{\text{A}} = Q - W,$$

donde Q y W son los efectos de calor y trabajo que se manifiestan en el entorno inmediato por cambios de temperatura de los cuerpos y los cambios de altura de las masas. Es posible escoger una frontera que encierre al sistema A y a su entorno inmediato, y de manera tal que no se observen efectos resultantes de la transformación de A fuera de esta frontera. Esta frontera separa a un nuevo sistema compuesto, constituido por el sistema original A, y por M, el entorno inmediato, del resto del universo. Como no se observan efectos de calor ni de trabajo fuera de este sistema compuesto, se deduce que el cambio de energía del sistema compuesto es cero.

$$\Delta U_{\text{A+M}} = 0$$

Pero el cambio de energía del sistema compuesto es la suma de los cambios de energía de los subsistemas, A y M. Por tanto,

$$\Delta U_{\text{A+M}} = \Delta U_{\text{A}} + \Delta U_{\text{M}} = 0 \qquad \text{o bien} \qquad \Delta U_{\text{A}} = -\Delta U_{\text{M}}.$$

Esta ecuación establece que, en cualquier transformación, cualquier aumento en la energía del sistema A está equilibrada exactamente por una disminución igual en el entorno.

Se deduce que

$$U_{\text{A}}(\text{final}) - U_{\text{A}}(\text{inicial}) + U_{\text{M}}(\text{final}) - U_{\text{M}}(\text{inicial}) = 0,$$

o bien

$$U_{\text{A}}(\text{final}) + U_{\text{M}}(\text{final}) = U_{\text{A}}(\text{inicial}) + U_{\text{M}}(\text{inicial}),$$

que establece que la energía del sistema compuesto es constante.

Si imaginamos que el universo está compuesto de miríadas de tales sistemas compuestos, con $\Delta U = 0$ en cada uno de ellos, entonces en el agregado debe ocurrir que $\Delta U = 0$. Entonces tenemos el famoso enunciado de la primera ley de la termodinámica de Clausius: «La energía del universo es una constante.»

7.8 PROPIEDADES DE LA ENERGIA

Para determinado cambio de estado, el cambio energético ΔU del sistema depende sólo de los estados inicial y final del sistema y no de la trayectoria que une estos estados. Tanto Q como W dependen de la trayectoria, pero su diferencia $Q - W = \Delta U$ es independiente de la trayectoria. Esto es equivalente a la afirmación de que $đQ$ y $đW$ son diferenciales inexactas, mientras que dU es una diferencial exacta.

La energía es una propiedad de estado *extensiva* del sistema; en las mismas condiciones de T y p, diez moles de la sustancia que compone el sistema tienen diez veces más energía que un mol. La energía por mol es una propiedad de estado intensiva del sistema.

La energía se conserva en todas las transformaciones. Una máquina de primera clase de movimiento perpetuo es una máquina que al funcionar crea energía mediante alguna transformación de un sistema. La primera ley de la termodinámica establece que es imposible construir tal máquina. No es que nadie lo haya intentado, es que nadie lo ha conseguido, pero ha habido algunos fraudes famosos en este campo.

7.9 INTERLUDIO MATEMATICO; DIFERENCIALES EXACTAS E INEXACTAS

Una diferencial exacta se integra hasta una diferencia finita, $\int_1^2 dU = U_2 - U_1$, que es independiente de la trayectoria de integración. La integración de una diferencial inexacta da como resultado una cantidad total, $\int_1^2 đQ = Q$, que depende de la trayectoria de integración. La integral cíclica de una diferencial exacta es cero para cualquier ciclo [Ec. (7.7)]. La integral cíclica de una diferencial inexacta es, por lo general, diferente de cero.

Obsérvese que el simbolismo ΔQ y ΔW *no tiene significado.* Si ΔW significara algo, este significado sería $W_2 - W_1$; pero el sistema, ya sea en el estado inicial o en el final, no tiene ningún trabajo W_1 o W_2, ni ningún calor Q_1 o Q_2. El trabajo y el calor aparecen *durante un cambio* de estado. No son propiedades del estado, sino de la trayectoria.

Las propiedades del estado de un sistema, como T, p, V, U, tienen diferenciales que son exactas. Las diferenciales de las propiedades de la trayectoria, como Q y W, son inexactas. En la sección 9.6 se analizan más propiedades de las diferenciales exactas e inexactas.

7.10 CAMBIOS ENERGETICOS EN RELACION CON CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA

Utilizando la primera ley en la forma

$$\Delta U = Q - W,$$

podemos calcular ΔU para el cambio de estado a partir de los valores medidos de Q y W en el entorno. Sin embargo, un cambio en el estado de un sistema implica cambios

en las propiedades del sistema, como T y V. Estas propiedades del sistema son fáciles de medir en los estados inicial y final, y es útil relacionar, por ejemplo, el cambio energético del sistema con los cambios de temperatura y volumen. A este problema dirigimos ahora nuestra atención.

Escogiendo un sistema de masa fija podemos describir el estado mediante T y V. Entonces, $U = U(T, V)$, y el cambio en la energía dU está relacionado con los cambios de temperatura dT y de volumen dV mediante la expresión diferencial total

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \tag{7.13}$$

La diferencial de cualquier propiedad de estado, cualquier diferencial exacta, puede expresarse en la forma de la ecuación (7.13). (Véase Apéndice I.) Se utilizan con tanta frecuencia expresiones de este tipo, que es esencial entender su significado físico y matemático. La ecuación (7.13) establece que si la temperatura de un sistema aumenta en una cantidad dT y el volumen aumenta en una cantidad dV, entonces el aumento total en la energía dU es la suma de dos contribuciones: el primer término, $(\partial U/\partial T)_V\, dT$, es el aumento de energía resultante sólo del aumento de temperatura. El segundo término, $(\partial U/\partial V)_T\, dV$, es el aumento de energía resultante sólo del aumento de volumen. El primer término es la rapidez del aumento de la energía respecto a la temperatura a volumen constante, $(\partial U/\partial T)_V$, multiplicado por el aumento de temperatura dT. El segundo término se interpreta de una forma análoga. Siempre que aparezca una expresión de este tipo, debe hacerse un esfuerzo para dar esta interpretación a cada término, hasta que esto se convierta en un hábito. La costumbre de interpretar físicamente una ecuación será una ayuda muy valiosa para aclarar las deducciones que siguen.

Como la energía es una propiedad importante del sistema, las derivadas parciales $(\partial U/\partial T)_V$ y $(\partial U/\partial V)_T$ son también propiedades importantes del sistema. Estas derivadas nos indican la rapidez de cambio de la energía respecto a la temperatura a volumen constante o respecto al volumen a temperatura constante. Si se conoce el valor de estas derivadas puede integrarse la ecuación (7.13) para obtener la variación de la energía de las variaciones de temperatura y volumen del sistema. Debemos, por consiguiente, expresar estas derivadas en términos de cantidades medibles.

Comenzamos combinando las ecuaciones (7.10) y (7.13) para obtener

$$đQ - P_{op}\, dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \tag{7.14}$$

donde $P_{op}dV$ ha reemplazado a $đW$ y el trabajo que no sea de expansión no se ha tenido en cuenta. (Si se deben tener en cuenta otras clases de trabajo, se hace $đW = P_{op}dV + đW_a$, donde $đW_a$ representa las cantidades pequeñas de trabajo de otro tipo.) A continuación se aplica la ecuación (7.14) a varios cambios de estado.

7.11 CAMBIOS DE ESTADO A VOLUMEN CONSTANTE

Si el volumen de un sistema es constante en un cambio de estado, entonces $dV = 0$, y la primera ley [Ec. (7.10)] se transforma en

$$dU = đQ_V, \tag{7.15}$$

donde el subíndice indica la restricción a volumen constante. Pero, a volumen constante, la ecuación (7.14) se convierte en

$$đQ_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT, \tag{7.16}$$

que relaciona el calor transferido desde el entorno, $đQ_V$, con el aumento de temperatura dT del sistema a volumen constante. Tanto $đQ_V$ como dT pueden medirse con facilidad; la razón, $đQ_V/dT$, entre el calor transferido desde el entorno y el aumento de temperatura del sistema es C_v, la capacidad calorífica del sistema a volumen constante. Así, al dividir la ecuación (7.16) por dT, tenemos

$$C_v \equiv \frac{đQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{7.17}$$

Cualquier miembro de la ecuación (7.17) es una definición equivalente de C_v. Lo importante de la ecuación (7.7) es que identifica la derivada parcial $(\partial U/\partial T)_V$ con una cantidad C_v, fácilmente medible. Utilizando C_v como derivada en la ecuación (7.13) y como $dV = 0$, se obtiene

$$dU = C_v\, dT \qquad \text{(cambio infinitesimal)}, \tag{7.18}$$

o, integrando, tenemos

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v\, dT \qquad \text{(cambio finito)}. \tag{7.19}$$

Mediante la ecuación (7.19) puede calcularse ΔU teniendo en cuenta las propiedades del sistema exclusivamente. Integrando la ecuación (7.15), se obtiene la relación adicional

$$\Delta U = Q_V \qquad \text{(cambio finito)}. \tag{7.20}$$

Ambas ecuaciones, (7.19) y (7.20), expresan la variación de la energía en una transformación a volumen constante en términos de cantidades medibles. Estas ecuaciones son aplicables a cualquier sistema: sólidos, líquidos, gases, mezclas, cuchillas viejas, etc.

Obsérvese en la ecuación (7.20) que ΔU y Q_V tienen el mismo signo. Según la convención para Q, si el calor fluye *desde* el entorno, $Q_V > 0$, y también $\Delta U > 0$, y la energía del sistema aumenta. Si el calor fluye *hacia* el entorno, Q_V y ΔU son negativos y la energía del sistema disminuye. Además, como C_v es siempre positivo, la ecuación (7.18) muestra que si la temperatura aumenta, $dT > 0$, la energía del sistema también aumenta. Por el contrario, un descenso de la temperatura, $dT < 0$, significa una disminución de la energía del sistema, $\Delta U < 0$. Para un sistema que se mantiene a volumen constante, la temperatura es un reflejo directo de la energía del sistema.

Como la energía del sistema es una propiedad extensiva de estado, la capacidad calorífica también lo es. La capacidad calorífica por mol $\bar{C}$, una propiedad intensiva, es la cantidad que se encuentra en las tablas de datos. Si la capacidad calorífica del sistema es una constante en el intervalo de temperaturas que nos interesa, entonces la ecuación (7.19) se reduce a la forma especial

$$\Delta U = C_v\, \Delta T. \tag{7.21}$$

Esta ecuación es muy útil, especialmente si el intervalo de temperaturas ΔT no es muy grande. La capacidad calorífica de la mayoría de las sustancias no varía mucho para intervalos cortos de temperatura.

Aunque las ecuaciones (7.19) y (7.20) son de todo punto generales para cualquier proceso a volumen constante, en la práctica se presenta una dificultad si el sistema consta exclusivamente de sólidos o líquidos. Si un sólido o un líquido está contenido en un recipiente de volumen fijo y la temperatura aumenta en una pequeña cantidad, la presión se eleva a un valor muy alto debido a la muy pequeña compresibilidad de los líquidos. Cualquier recipiente común se deformará y aumentará su volumen o se romperá. Desde el punto de vista experimental, los procesos a volumen constante son útiles para aquellos sistemas que son, al menos en parte, gaseosos.

■ **EJEMPLO 7.1** Calcúlese el ΔU y Q_V para la transformación de 1 mol de helio a volumen constante de 25 °C a 45 °C; $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$.

A volumen constante

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v\, dT = \tfrac{3}{2}R \int_{T_1}^{T_2} dT = \tfrac{3}{2}R\,\Delta T = \tfrac{3}{2}R(20\,\mathrm{K})$$

$$Q_V = \Delta U = \tfrac{3}{2}(8{,}314\ \mathrm{J/K\ mol})(20\ \mathrm{K}) = 250\ \mathrm{J/mol}.$$

7.12 MEDICION DE $(\partial U/\partial V)_T$; EXPERIMENTO DE JOULE

La identificación del coeficiente diferencial $(\partial U/\partial V)_T$ con cantidades fáciles de medir no se efectúa de manera muy sencilla. Para los gases puede hacerse, por lo menos en principio, mediante un experimento ideado por Joule. Dos recipientes, A y B, se conectan a través de una llave de paso. En el estado inicial, A está lleno con un gas a presión p, mientras que B está vacío. El aparato se sumerge en un depósito grande con agua y se deja equilibrar con el agua a la temperatura T, que se lee en el termómetro (Fig. 7.7). Se agita el agua vigorosamente para acelerar la obtención del equilibrio térmico. Se abre la llave y el gas se expande hasta llenar uniformemente los recipientes A y B. Una vez establecido el equilibrio térmico entre el sistema y el agua de la vasija, se lee de nuevo la temperatura del agua. Joule no observó diferencia de temperatura en el agua antes y después de abrir la llave.

La explicación de este experimento es como sigue. Para empezar, no se produce trabajo en el entorno. La frontera, que en principio coincide con las paredes internas del recipiente A, varía de tal manera que siempre encierra la masa total de gas; por tanto, la frontera se

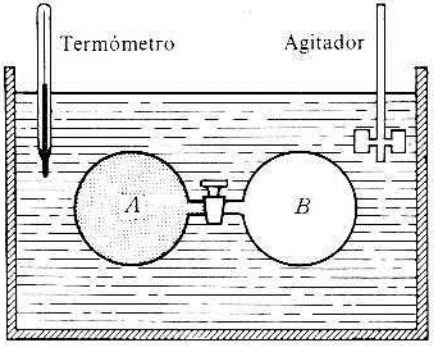


Fig. 7.7 Experimento de expansión de Joule.

expande contra una presión de oposición nula, de tal manera que no se produce trabajo. Esto se denomina *expansión libre* del gas. Haciendo $đW = 0$, la primera ley de la termodinámica será $dU = đQ$. Como la temperatura del entorno (el agua) no varía, se deduce que $đQ = 0$, por consiguiente, $dU = 0$. Como el sistema y el agua se encuentran en equilibrio térmico, la temperatura del sistema tampoco varía, $dT = 0$. En esta situación, la ecuación (7.13) se convierte en

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0.$$

Como $dV \neq 0$, se sigue que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{7.22}$$

Si la derivada de la energía en función del volumen es cero, la energía es independiente del volumen. Esto significa que la energía del gas es una función sólo de la temperatura. Esta regla de comportamiento es la *ley de Joule*, que puede expresarse por la ecuación (7.22) o mediante $U = U(T)$.

Experimentos posteriores, especialmente el de Joule-Thomson, han demostrado que la ley de Joule no es del todo correcta para gases reales. En el aparato de Joule la gran capacidad calorífica del depósito de agua y la pequeña capacidad calorífica del gas reducen la magnitud del efecto por debajo de los límites de observación. Para gases reales, la derivada $(\partial U/\partial V)_T$ es una cantidad muy pequeña, en general positiva. Un gas ideal cumple la ley de Joule en forma exacta.

Mientras no tengamos las ecuaciones de la segunda ley de la termodinámica, el problema de identificar la derivada $(\partial U/\partial V)_T$ con cantidades fáciles de medir se hace engorroso. El experimento de Joule, que no es del todo exacto para gases, es completamente inadecuado para líquidos y sólidos. Se presenta una circunstancia afortunada que simplifica el problema para líquidos y sólidos. Se necesitan presiones muy grandes para que se produzca aunque sea un pequeño cambio en el volumen de un líquido o de un sólido mantenido a temperatura constante. El cambio energético que acompaña a una variación isotérmica en el volumen de un sólido o de un líquido es, integrando la ecuación (7.13) con $dT = 0$,

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Los volúmenes inicial y final V_1 y V_2 son tan parecidos que la derivada es constante en este pequeño intervalo de volumen; sacándola de la integral e integrando dV, la ecuación se convierte en

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Delta V. \tag{7.23}$$

Aunque para los líquidos y los sólidos el valor de la derivada es muy grande, el valor de ΔV es tan pequeño que el producto de la ecuación (7.23) se aproxima mucho a cero. En consecuencia, con gran aproximación, la energía de todas las sustancias puede considerarse como una función sólo de la temperatura. Esta aseveración es exactamente cierta sólo para el gas ideal. Para evitar errores en las deducciones, se conservará la derivada

en la formulación. Como se ha identificado a $(\partial U/\partial T)_V$ con C_v, de ahora en adelante, la derivada total de U [Ec. (7.13)] deberá expresarse en la forma

$$dU = C_v\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{7.24}$$

7.13 CAMBIOS DE ESTADO A PRESION CONSTANTE

En la práctica del laboratorio, la mayoría de los cambios de estado se efectúan con una presión atmosférica constante, que es igual a la presión del sistema. El cambio de estado a presión constante puede percibirse mejor confinando el sistema en un cilindro cerrado mediante un pistón sometido a un peso que flota libremente (Fig. 7.8), en vez de mantenerlo en determinada posición por medio de un juego de topes. Como el pistón flota libremente, su posición de equilibrio está determinada por la igualdad entre la presión de oposición desarrollada por la masa M y la presión del sistema. Con independencia de lo que le hagamos al sistema, el pistón se moverá hasta que se cumpla la condición $p = P_{op}$. La presión p del sistema puede ajustarse a cualquier valor constante, mediante un ajuste apropiado de la masa M. En condiciones normales de laboratorio, la masa de la columna de aire flota sobre la parte superior del sistema y mantiene la presión a un valor constante p.

Como $P_{op} = p$, para un cambio de estado a presión constante la formulación de la primera ley se convierte en

$$dU = dQ_p - p\,dV. \tag{7.25}$$

Dado que p es constante, de la integración resulta

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 dQ_p - \int_{V_1}^{V_2} p\,dV,$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1).$$

Reordenando, se obtiene

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = Q_p. \tag{7.26}$$

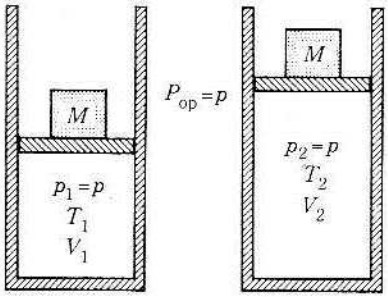


Fig. 7.8 Cambio de estado a presión constante. (a) Estado inicial. (b) Estado final.

Como $p_1 = p_2 = p$, en la ecuación (7.26), la primera p puede reemplazarse por p_2, la segunda, por p_1:

$$(U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) = Q_p. \tag{7.27}$$

Como la presión y el volumen del sistema dependen sólo del estado, el producto pV sólo depende del estado del sistema. La función $U + pV$, que es una combinación de variables de estado, es en sí misma una variable de estado, H. Definimos

$$H \equiv U + pV; \tag{7.28}$$

H se denomina *entalpía* del sistema†, una propiedad extensiva de estado.

Utilizando la definición de H puede expresarse la ecuación (7.27) como $H_2 - H_1 = Q_p$, o bien

$$\Delta H = Q_p, \tag{7.29}$$

la cual establece que en un proceso a presión constante el calor transferido desde el entorno es igual al aumento de entalpía del sistema. Los efectos de calor se miden, por lo general, a presión constante; por tanto, estos efectos de calor indican la variación de entalpía del sistema, no los cambios en su energía. Para calcular los cambios energéticos en procesos a presión constante, la ecuación (7.26) se expresa como

$$\Delta U + p\Delta V = Q_p. \tag{7.30}$$

Si se conoce Q_p y la variación del volumen ΔV, puede calcularse el valor de ΔU.

La ecuación (7.29) tiene una aplicación inmediata en la vaporización de un líquido a temperatura y presión constantes. El calor transferido desde el entorno es el calor de vaporización Q_{vap} y, como la transformación se realiza a presión constante, $Q_{vap} = \Delta H_{vap}$. Análogamente, el calor de fusión de un sólido es el aumento de la entalpía en la fusión: $Q_{fus} = \Delta H_{fus}$.

Para un cambio infinitesimal en el estado de un sistema, la ecuación (7.29) toma la forma

$$dH = đQ_p. \tag{7.31}$$

Como H es una función de estado, dH es una diferencial exacta. Escogiendo T y p como variables convenientes de H, la diferencial total puede expresarse como

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp. \tag{7.32}$$

Para una transformación a presión constante, $dp = 0$, y la ecuación (7.32) se convierte en $dH = (\partial H/\partial T)_p\, dT$. Combinando esta expresión con la ecuación (7.31), se obtiene

$$đQ_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT,$$

† Es importante observar que el producto pV en la definición de la entalpía resulta de la forma algebraica para el trabajo de expansión, y no tiene ninguna relación con el producto pV de la ley del gas ideal.

que relaciona el calor transferido desde el entorno con el aumento de temperatura del sistema. La razón, dQ_p/dT, es C_p, la capacidad calorífica del sistema a presión constante. Por consiguiente, se tiene

$$C_p \equiv \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \tag{7.33}$$

que identifica la importante derivada parcial $(\partial H/\partial T)_p$ con la cantidad medible C_p. En lo sucesivo, la diferencial total en la ecuación (7.32) se expresará en la forma

$$dH = C_p\,dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp. \tag{7.34}$$

Para cualquier transformación a presión constante, como $dp = 0$, la ecuación (7.34) se reduce a

$$dH = C_p\,dT, \tag{7.35}$$

o, para un cambio finito de estado de T_1 a T_2,

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p\,dT. \tag{7.36}$$

Si C_p es constante en el intervalo de temperatura que nos interesa, la ecuación (7.36) se convierte en

$$\Delta H = C_p\,\Delta T. \tag{7.37}$$

Las ecuaciones de esta sección son muy generales y aplicables a cualquier transformación a presión constante para cualquier sistema de masa fija, siempre y cuando no se produzcan cambios de fase o reacciones químicas.

■ **EJEMPLO 7.2** Para la plata, $\bar{C}_p$/(J/K mol) = 23,43 + 0,00628T. Calcúlese ΔH si se calientan 3 moles de plata desde 25 °C hasta su punto de fusión, 961 °C, bajo una presión de 1 atm.

A presión constante para 1 mol, $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p\,dT = \int_{T_1}^{T_2} (23{,}43 + 0{,}00628T)\,dT.$

$\Delta H = 23{,}43(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}(0{,}00628)(T_2^2 - T_1^2)$ J/mol.

Como $T_1 = 273{,}15 + 25 = 298{,}15$ K y $T_2 = 273{,}15 + 961 = 1234{,}15$ K, $T_2 - T_1 = 936$ K.

$\Delta H = 23{,}43(936) + \frac{1}{2}(0{,}00628)(1234^2 - 298^2) = 21\,930 + 4500 = 26\,430$ J/mol.

Para 3 moles, $\Delta H = 3$ mol (26 430 J/mol) = 79 290 J.

7.14 RELACION ENTRE C_p Y C_v

Para un determinado cambio de estado en un sistema que sufre un cambio definido de temperatura dT, el calor transferido desde el entorno puede tener diferentes valores, puesto que depende de la trayectoria del cambio de estado. Por tanto, no es sorprendente que

la capacidad calorífica de un sistema tenga más de un valor. En efecto, la capacidad calorífica de un sistema puede tener cualquier valor desde menos infinito hasta más infinito. Sin embargo, sólo dos valores, C_p y C_v, son de importancia fundamental. Como no son iguales, es importante hallar la relación entre ellas.

Abordamos este problema calculando el calor transferido a presión constante mediante la ecuación (7.14) en la forma

$$dQ = C_v\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + P_{op}\,dV.$$

Para un cambio a presión constante, con $P_{op} = p$, esta ecuación se transforma en

$$dQ_p = C_v\,dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV.$$

Como $C_p = \partial Q_p/\partial T$, dividimos por dT y obtenemos

$$C_p = C_v + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{7.38}$$

que es la relación entre C_p y C_v requerida. Generalmente, esta relación se expresa en la forma

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{7.39}$$

Esta ecuación es una relación general entre C_p y C_v. Más adelante se demostrará que la cantidad del segundo miembro es siempre positiva; en consecuencia, para cualquier sustancia, C_p es siempre mayor que C_v. El exceso de C_p sobre C_v se compone de la suma de dos términos. El primero,

$$p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

es el trabajo $p\,dV$ producido por aumento unitario de temperatura en un proceso a presión constante. El segundo término,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

es la energía necesaria para mantener separadas las moléculas contra las fuerzas intermoleculares de atracción.

Si un gas se expande, la distancia promedio entre las moléculas aumenta. Se debe suministrar una pequeña cantidad de energía para que el gas arrastre las moléculas a esta separación mayor contra las fuerzas de atracción. La energía requerida por aumento uni-

tario de volumen está dada por la derivada $(\partial U/\partial V)_T$. En un proceso a volumen constante no se produce trabajo y la distancia promedio entre las moléculas permanece igual. Por tanto, la capacidad calorífica es pequeña, todo el calor transferido se traduce en un movimiento caótico y se manifiesta mediante un aumento de la temperatura. En un proceso a presión constante, el sistema se expande contra la presión externa y produce trabajo en el entorno ambiente; el calor transferido desde el entorno se divide en tres porciones. La primera parte produce trabajo en el entorno, la segunda proporciona la energía necesaria para separar las moléculas a una distancia mayor y la tercera se traduce en un aumento de la energía del movimiento caótico. Sólo esta última parte se exterioriza mediante un aumento de la temperatura. Para lograr un aumento de la temperatura de un grado se necesita transferir más calor en un proceso a presión constante que en uno a volumen constante. En consecuencia, C_p es mayor que C_v.

Otra cantidad útil es la razón de capacidad calorífica, γ, definida por

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v}. \tag{7.40}$$

Por lo expresado, se entiende que γ siempre es mayor que la unidad.

La diferencia de capacidad calorífica tiene una forma particularmente simple para el gas ideal, pues $(\partial U/\partial V)_T = 0$ (ley de Joule). Entonces la ecuación (7.39) es

$$C_p - C_v = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{7.41}$$

Si hablamos de capacidades caloríficas molares, el volumen en la derivada es el volumen molar; por la ecuación de estado $\bar{V} = RT/p$. Diferenciando respecto a la temperatura, y manteniendo la presión constante, se obtiene $(\partial \bar{V}/\partial T)_p = R/p$. Reemplazando este valor en la ecuación (7.41), ésta se reduce al sencillo resultado

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = R. \tag{7.42}$$

Aun cuando la ecuación (7.42) es correcta exactamente para un gas ideal, es una aproximación útil para gases reales.

La diferencia de capacidad calorífica para líquidos y sólidos es a menudo pequeña y, excepto para trabajos de gran aproximación, es suficiente con tomar

$$C_p = C_v, \tag{7.43}$$

aunque hay algunas excepciones importantes a esta regla. La razón física para la igualdad aproximada de C_p y C_v es evidente. Los coeficientes de expansión térmica para los líquidos y los sólidos son muy pequeños, de manera que el cambio de volumen es muy pequeño al aumentar la temperatura en un grado; en consecuencia, el trabajo producido por la expansión es pequeño y se requiere poca energía para el pequeño aumento en la separación de las moléculas. Casi todo el calor transferido desde el entorno se transforma en aumento de la energía del movimiento caótico y se manifiesta, por consiguiente, como un aumento de la temperatura casi de la misma magnitud que en un proceso a volumen constante. Por las razones mencionadas al final de la sección 7.11, no es práctico medir directamente el C_v de líquidos o sólidos; C_p es fácil de medir. Los valores tabulados de las capacidades caloríficas de líquidos y sólidos son valores de C_p.

7.15 MEDICION DE $(\partial H/\partial p)_T$; EXPERIMENTO DE JOULE-THOMSON

La identificación de la derivada parcial $(\partial H/\partial p)_T$ con cantidades fácilmente accesibles al experimento tropieza con las mismas dificultades experimentadas con $(\partial U/\partial V)_T$ en la sección 7.12. Estas dos derivadas están relacionadas. Diferenciando la definición $H = U + pV$, tenemos

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp.$$

Introduciendo los valores de dH y dU de las ecuaciones (7.24) y (7.34), tenemos

$$C_p\,dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_v\,dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + V\,dp. \tag{7.44}$$

Restringiendo esta enorme ecuación para temperatura constante, $dT = 0$, y dividiendo por dp, puede simplificarse a

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V, \tag{7.45}$$

que es, cuando mucho, una ecuación engorrosa.

Para líquidos y sólidos, el primer término de la derecha de la ecuación (7.45) es de ordinario mucho más pequeño que el segundo término, de forma que una buena aproximación es

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V \qquad \text{(sólidos y líquidos)}. \tag{7.46}$$

Como el volumen molar de líquidos y sólidos es muy pequeño, a menos que la variación de la presión sea notable, la variación de la entalpía respecto a la presión puede ignorarse.

Para el gas ideal,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0. \tag{7.47}$$

Este resultado es más fácil de obtener a partir de la definición $H = U + pV$. Para el gas ideal $p\bar{V} = RT$, así que

$$\bar{H} = \bar{U} + RT. \tag{7.48}$$

Como la energía del gas ideal es una función sólo de la temperatura, según la ecuación (7.48) la entalpía es una función únicamente de la temperatura y es independiente de la presión. El resultado de la ecuación (7.47) podría también obtenerse a partir de la ecuación (7.45) y de la ley de Joule.

La derivada $(\partial H/\partial p)_T$ es muy pequeña para los gases reales, pero puede medirse. El experimento de Joule, en que el gas se expandía libremente, no mostró una diferencia medible de temperatura entre los estados inicial y final. Más tarde, Joule y Thomson realizaron un experimento diferente, el experimento de Joule-Thomson (Fig. 7.9).

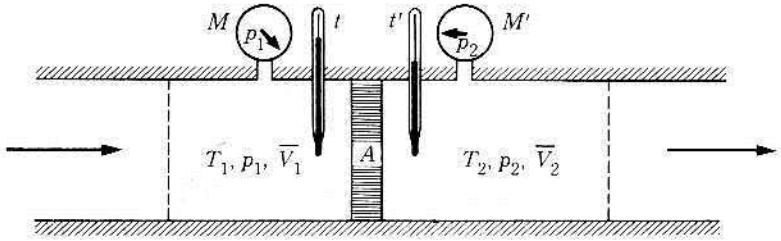


Fig. 7.9 Experimento de Joule-Thomson.

Un flujo constante de gas pasa por un tubo aislado en la dirección de las flechas, en la posición A hay una obstrucción que puede ser un disco poroso o un diafragma con un pequeño agujero o, como en el experimento original, un pañuelo de seda. Debido a la obstrucción, hay una disminución de presión, que se registra en los medidores M y M', al pasar del lado izquierdo al derecho. Cualquier variación en la temperatura se mide en los termómetros t y t'. La frontera del sistema se mueve con el gas y encierra siempre la misma masa. Consideremos el paso de un mol de gas a través de la obstrucción. El volumen de la izquierda disminuye en un volumen molar $\overline{V}_1$. Como el gas es empujado por el gas que viene a continuación, que ejerce una presión p_1, el trabajo producido es

$$W_{\text{izq}} = \int_{\overline{V}_1}^{0} p_1 \, dV.$$

El volumen de la derecha aumenta en el volumen molar $\overline{V}_2$, el gas que pasa debe empujar al que está delante, que ejerce una presión de oposición p_2. El trabajo producido es

$$W_{\text{der}} = \int_{0}^{\overline{V}_2} p_2 \, dV.$$

El trabajo neto producido es la suma de estas dos cantidades

$$W = \int_{\overline{V}_1}^{0} p_1 \, dV + \int_{0}^{\overline{V}_2} p_2 \, dV = p_1(-\overline{V}_1) + p_2\overline{V}_2 = p_2\overline{V}_2 - p_1\overline{V}_1.$$

Como el tubo está aislado, $Q = 0$, y tenemos el enunciado de la primera ley

$$\overline{U}_2 - \overline{U}_1 = Q - W = -(p_2\overline{V}_2 - p_1\overline{V}_1).$$

Reordenando, tenemos

$$\overline{U}_2 + p_2\overline{V}_2 = \overline{U}_1 + p_1\overline{V}_1, \qquad \overline{H}_2 = \overline{H}_1.$$

La entalpía del gas es una constante en la expansión de Joule-Thomson. La disminución de temperatura medida en $-\Delta T$ y de presión medida en $-\Delta p$ se combinan en la razón

$$\left(\frac{-\Delta T}{-\Delta p}\right)_H = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_H.$$

El coeficiente de Joule-Thomson μ_{JT} se define como el valor límite de esta razón cuando Δp tiende a cero:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H. \tag{7.49}$$

El descenso de temperatura (efecto Joule-Thomson) puede medirse fácilmente en este experimento, sobre todo si la diferencia de presiones es grande. Puede realizarse una demostración turbulenta, pero muy gráfica, de este efecto abriendo parcialmente la válvula de un depósito de nitrógeno comprimido; pocos minutos después la válvula se enfría suficientemente para formar una capa de nieve por condensación de la humedad del aire. (No debe hacerse esto con hidrógeno u oxígeno por el peligro de fuego o explosión.) Si el depósito de gas está casi lleno, la presión de expulsión es aproximadamente de 150 atm y la presión de salida es de 1 atm. Con esta disminución de presión, la disminución de temperatura es bastante grande.

La relación entre μ_{JT} y la derivada $(\partial H/\partial p)_T$ es simple. La diferencial total de H,

$$dH = C_p\,dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp,$$

expresa la variación de H en función de las variaciones de T y de p. Es posible variar T y p de manera que H permanezca constante imponiendo la condición $dH = 0$. Con esta condición, la relación se convierte en

$$0 = C_p\,dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp.$$

Dividiendo por dp, tenemos

$$0 = C_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T.$$

Utilizando la definición de μ_{JT} y reordenando, tenemos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -C_p\mu_{JT}. \tag{7.50}$$

Así, si medimos C_p y μ_{JT}, el valor de $(\partial H/\partial p)_T$ puede calcularse a partir de la ecuación (7.50). Obsérvese que combinando (7.50) y (7.45), puede obtenerse un valor de $(\partial U/\partial V)_T$ en función de cantidades medibles.

El coeficiente Joule-Thomson es positivo para todos los gases a temperaturas menores o iguales a la temperatura ambiente, excepto para hidrógeno y helio, que tienen coeficientes negativos. Estos dos gases se calientan después de experimentar este tipo de expansión. Todo gas tiene una temperatura característica sobre la cual el coeficiente Joule-Thomson es negativo, la temperatura de inversión Joule-Thomson. La temperatura de inversión para el hidrógeno es aproximadamente $-80\,^{\circ}\mathrm{C}$; por debajo de esta temperatura, el hidrógeno se enfriará en una expansión de Joule-Thomson. Las temperaturas de inversión para la mayoría de los gases son mucho más altas que la temperatura ambiente.

El efecto Joule-Thomson puede utilizarse como base de un dispositivo refrigerante. El gas enfriado en la región de presión baja se devuelve sobre la línea de presión alta para reducir la temperatura del gas antes de la expansión; la repetición de este proceso puede reducir la temperatura en la región de alta presión a valores bastante bajos. Si la temperatura es baja suficiente, entonces alcanza en la expansión valores menores que la temperatura de ebullición del líquido y se producen gotas de éste. En esencia, este es el procedimiento del método de Linde para obtener aire líquido. El refrigerador casero tiene las regiones de baja y alta presión separadas por una válvula de expansión, pero el enfriamiento resulta de la evaporación de un líquido refrigerante en la región de baja presión; dicho refrigerante es licuado por compresión en la región de alta presión.

7.16 CAMBIOS ADIABATICOS DE ESTADO

Si no hay flujo de calor durante un cambio de estado, $đQ = 0$ y este cambio es *adiabático*. Por experimentación nos aproximamos a esta condición adiabática cubriendo el sistema con un material aislante o mediante un recipiente de vacío. Para un cambio adiabático de estado, como $đQ = 0$, la formulación de la primera ley es

$$dU = -đW, \tag{7.51}$$

o, para un cambio finito de estado,

$$\Delta U = -W. \tag{7.52}$$

Invirtiendo la ecuación (7.52), se encuentra que $W = -\Delta U$, lo cual significa que el trabajo, W, se produce a expensas de un descenso en la energía del sistema, $-\Delta U$. Una disminución de la energía se manifiesta casi enteramente por una disminución de la temperatura del sistema; por consiguiente, si se produce trabajo en un cambio adiabático, la temperatura del sistema disminuye. Si se destruye trabajo en un cambio adiabático, W es $-$, y entonces ΔU es $+$; el trabajo destruido aumenta la energía y la temperatura del sistema.

Si sólo se presenta trabajo presión-volumen, la ecuación (7.51) se convierte en

$$dU = -P_{op}\,dV, \tag{7.53}$$

de donde queda claro que en una expansión, dV es $+$, y dU es $-$. La energía, al igual que la temperatura, disminuye. Si se comprime adiabáticamente el sistema, dV es $-$, y dU es $+$, tanto la energía como la temperatura aumentan.

7.16.1 Caso especial: cambios adiabáticos de estado en el gas ideal

Según la ley de Joule para un gas ideal, $dU = C_v dT$. Usando esta expresión en la ecuación (7.53), se obtiene

$$C_v\,dT = -P_{op}\,dV, \tag{7.54}$$

lo cual demuestra de inmediato que dT y dV tienen signos opuestos. La disminución de la temperatura es proporcional a P_{op} y, para determinado aumento de volumen, tendrá un valor máximo cuando P_{op} sea máximo, o sea, cuando $P_{op} = p$. En consecuencia, para

un cambio fijo de volumen, la expansión *adiabática reversible* producirá la mayor disminución de temperatura; por el contrario, una compresión adiabática reversible entre dos volúmenes determinados produce el menor aumento de temperatura.

Para un cambio de estado adiabático reversible del gas ideal, $P_{op} = p$ y la ecuación (7.54) se convierte en

$$C_v\,dT = -p\,dV. \tag{7.55}$$

Para integrar esta ecuación, C_v y p deben expresarse como funciones de las variables de integración T y V. Como U es función únicamente de la temperatura, C_v también lo es; por la ley del gas ideal, $p = nRT/V$. La ecuación (7.55) se convierte en

$$C_v\,dT = -nRT\frac{dV}{V}.$$

Dividiendo por T para separar variables y utilizando $\bar{C}_v = C_v/n$, obtenemos

$$\bar{C}_v\frac{dT}{T} = -R\frac{dV}{V}.$$

Si el estado inicial está descrito por T_1, V_1 y el final por T_2, V_2, al integrar tenemos

$$\int_{T_1}^{T_2}\bar{C}_v\frac{dT}{T} = -R\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}.$$

Si $\bar{C}_v$ es una constante, puede sacarse de la integral. Integrando se obtiene

$$\bar{C}_v\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -R\ln\frac{V_2}{V_1}. \tag{7.56}$$

Como $R = \bar{C}_p - \bar{C}_v$, entonces $R/\bar{C}_v = (\bar{C}_p/\bar{C}_v) - 1 = \gamma - 1$. Con este valor de $R/\bar{C}_v$, la ecuación (7.56) se reduce a

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -(\gamma - 1)\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right),$$

que puede expresarse

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}$$

o bien

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}. \tag{7.57}$$

Utilizando la ley del gas ideal, esta ecuación puede transformarse en las formas equivalentes

$$T_1^{\gamma}p_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma}p_2^{1-\gamma}, \tag{7.58}$$

$$p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma}. \tag{7.59}$$

La ecuación (7.59) establece, por ejemplo, que dos estados cualesquiera de un gas ideal que puedan unirse mediante un proceso adiabático reversible satisfacen la condición de que pV^{γ} = constante. A las ecuaciones (7.57) y (7.58) se les pueden dar interpretaciones análogas. Aunque estas ecuaciones son bastante especializadas, se utilizarán de forma ocasional.

7.17 UNA OBSERVACION ACERCA DE LA RESOLUCION DE PROBLEMAS

Hasta el momento tenemos más de cincuenta ecuaciones. El trabajo de resolver un problema sería una tarea terrible si tuviéramos que buscar entre tan desconcertante colección de ecuaciones, con la esperanza de encontrar pronto la apropiada. En la aplicación a cualquier problema sólo deben utilizarse las ecuaciones fundamentales. Las condiciones establecidas en el problema limitan de inmediato estas ecuaciones fundamentales a formas simples, partiendo de las cuales debe quedar claro cómo calcular las «incógnitas» del problema. Hasta ahora tenemos sólo siete ecuaciones fundamentales:

1. La fórmula para el trabajo de expansión: $đW = P_{op}dV$.
2. La definición de energía: $dU = đQ - đW$.
3. La definición de entalpía: $H = U + pV$.
4. La definición de las capacidades caloríficas:

$$C_v = \frac{đQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \qquad C_p = \frac{đQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.$$

5. Las consecuencias puramente matemáticas:

$$dU = C_v\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \qquad dH = C_p\,dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp.$$

Por supuesto, es esencial entender el significado de estas ecuaciones y el significado de términos tales como isotérmico, adiabático, reversible, etc. Estos términos tienen consecuencias matemáticas definidas para las ecuaciones. En problemas que involucren al gas ideal, deben conocerse la ecuación de estado, las consecuencias matemáticas de la ley de Joule y la relación entre las capacidades caloríficas. Las ecuaciones que solucionan cada problema deben deducirse de estas pocas ecuaciones fundamentales. Otros métodos de acción, como tratar de memorizar el máximo de ecuaciones posible, sólo producen pánico, parálisis y paranoia.

■ **EJEMPLO 7.3** Un gas ideal, $\bar{C}_v = \frac{5}{2}R$, se expande adiabáticamente contra una presión constante de 1 atm hasta que su volumen es el doble del inicial. Si la temperatura inicial es 25 °C, y la presión inicial 5 atm, calcúlese T_2, después calcúlese Q, W, ΔU y ΔH por mol de gas en la transformación.

Datos: Estado inicial, T_1, p_1, V_1. Estado final, T_2, p_2, V_2.

Moles de gas = n (no se proporciona): $P_{op} = 1$ atm.

Primera ley: $dU = đQ - P_{op}\,dV$.

Condiciones: Adiabático; por tanto, $đQ = 0$, y $Q = 0$. Gas ideal, por tanto, $dU = C_v\,dT$. Esto reduce la primera ley a $C_v\,dT = -P_{op}\,dV$.

Como C_v y P_{op} son constantes, la primera ley se integra a

$$C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = -P_{op} \int_{V_1}^{V_2} dV \quad \text{o bien} \quad C_v(T_2 - T_1) = -P_{op}(V_2 - V_1).$$

Entonces,

$$C_v = n\bar{C}_v = n\tfrac{5}{2}R; \qquad V_2 - V_1 = 2V_1 - V_1 = V_1 = \frac{nRT_1}{p_1}.$$

La primera ley se convierte en

$$n\tfrac{5}{2}R(T_2 - T_1) = -\frac{P_{op}nRT_1}{p_1}.$$

Resolviendo para T_2, encontramos

$$T_2 = T_1\left(1 - \frac{2P_{op}}{5p_1}\right) = 298\text{ K}\left[1 - \frac{2}{5}\left(\frac{1\text{ atm}}{5\text{ atm}}\right)\right] = 274\text{ K}.$$

Sustituyendo para T_2,

$$\Delta U = \bar{C}_v(T_2 - T_1) = \tfrac{5}{2}R(274\text{ K} - 298\text{ K}) = \tfrac{5}{2}(8{,}314\text{ J/K mol})(-24\text{ K})$$
$$= -500\text{ J/mol}.$$

Entonces $W = -\Delta U = 500$ J/mol.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_p\, dT = (\bar{C}_v + R)(T_2 - T_1)$$
$$= (\tfrac{5}{2}R + R)(-24\text{ K}) = -\tfrac{7}{2}(8{,}314\text{ J/K mol})(24\text{ K})$$
$$= -700\text{ J/mol}.$$

Nota 1: Ya que el gas es ideal, establecemos $\bar{C}_p = \bar{C}_v + R$.
Nota 2: No necesitamos el valor de n para calcular T_2. Como no se da n, sólo podemos calcular el valor de W, ΔU y ΔH *por mol* de gas.

7.18 APLICACION DE LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINAMICA A REACCIONES QUIMICAS. CALOR DE REACCION

Si tiene lugar una reacción química en un sistema, la temperatura del sistema inmediatamente después de la reacción es en general diferente a la temperatura inmediata anterior a la reacción. Para que el sistema recupere su temperatura inicial, debe fluir calor desde o hacia el entorno. Si el sistema está más caliente después de la reacción, debe fluir calor *hacia* el entorno para que el sistema recupere su temperatura inicial. En este caso, la reacción es *exotérmica*. Por la convención de flujo de calor, el calor de la reacción es negativo. Si el sistema está más frío después de la reacción, debe fluir calor *desde* el entorno para que el sistema recupere su temperatura inicial. En este caso, la reacción es *endotérmica* y el calor de reacción es positivo. El *calor de una reacción* es el calor tomado del entorno en la transformación de reactivos a T y p a productos a las *mismas* T y p.

En el laboratorio, la mayoría de las reacciones químicas se realizan a presión constante; por tanto, el calor transferido desde el entorno es igual al cambio en la entalpía del sistema. Para evitar confundir el cambio de entalpía relacionado con la reacción química con el relacionado con un cambio de presión o de temperatura del sistema, los estados inicial y final del sistema deben tener la misma temperatura y presión.

Por ejemplo, en la reacción

$$Fe_2O_3(s) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3H_2O(l),$$

los estados inicial y final son:

Estado inicial	Estado final
T, p 1 mol de Fe_2O_3 sólido 3 moles de H_2 gaseoso	T, p 2 moles de Fe sólido 3 moles de H_2O líquido

Como hay que especificar el estado de agregación de cada sustancia, las letras s, l, y g aparecen entre paréntesis a continuación de las fórmulas de las sustancias. Supóngase que el cambio de estado se produce en dos etapas. En la primera etapa, los reactivos en T y p se transforman adiabáticamente en los productos en T' y p.

Etapa 1.

$$\underbrace{Fe_2O_3(s) + 3H_2(g)}_{T,\,p} \longrightarrow \underbrace{2Fe(s) + 3H_2O(l).}_{T',\,p}$$

A presión constante, $\Delta H = Q_p$, pero como esta primera etapa es adiabática, $(Q_p)_1 = 0$ y $\Delta H_1 = 0$. En la segunda etapa se coloca el sistema en una reserva de calor a la temperatura inicial T. A medida que los productos de la reacción alcanzan la temperatura inicial, fluye calor hacia dentro o hacia fuera de la reserva.

Etapa 2.

$$\underbrace{2Fe(s) + 3H_2O(l)}_{T',\,p} \longrightarrow \underbrace{2Fe(s) + 3H_2O(l),}_{T,\,p}$$

para lo cual $\Delta H_2 = Q_p$. La suma de las dos etapas es el cambio total de estado

$$Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3H_2O(l)$$

y la ΔH para la reacción completa es la suma de las variaciones de entalpía en las dos etapas: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 + Q_p$,

$$\Delta H = Q_p, \tag{7.60}$$

donde Q_p es el calor de reacción, el aumento de entalpía del sistema resultante de la reacción química.

El aumento de entalpía en una reacción química puede considerarse de una manera diferente. A temperatura y presión dadas, la entalpía molar $\bar{H}$ de cada sustancia tiene un valor definido. Para cualquier reacción, podemos expresar

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}. \tag{7.61}$$

Pero la entalpía del estado inicial o final es la suma de las entalpías de las sustancias presentes inicial o finalmente. Por tanto, para el ejemplo,

$$H_{\text{final}} = 2\bar{H}(\text{Fe, s}) + 3\bar{H}(\text{H}_2\text{O, l}),$$
$$H_{\text{inicial}} = \bar{H}(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{, s}) + 3\bar{H}(\text{H}_2\text{, g}),$$

y la ecuación (7.61) se convierte en

$$\Delta H = [2\bar{H}(\text{Fe, s}) + 3\bar{H}(\text{H}_2\text{O, l})] - [\bar{H}(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{, s}) + 3\bar{H}(\text{H}_2\text{, g})]. \tag{7.62}$$

Parece razonable que la medición de ΔH nos permita evaluar las cuatro entalpías molares de la ecuación (7.62). Sin embargo, hay cuatro «incógnitas» y sólo una ecuación. Podemos medir los calores de varias reacciones diferentes, pero eso introducirá más incógnitas. Trataremos esta dificultad en las dos secciones siguientes.

7.19. REACCION DE FORMACION

Podemos simplificar el resultado de la ecuación (7.62) considerando la reacción de formación de un compuesto. La reacción de formación de un compuesto tiene *un mol* de compuesto y *nada más* en el lado del producto; en el lado de los reactivos sólo aparecen elementos en sus estados estables de agregación. El aumento de entalpía en tal reacción es el *calor de formación*, o *entalpía de formación*, del compuesto, ΔH_f. Las siguientes reacciones son ejemplos de reacciones de formación.

$$\text{H}_2(\text{g}) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$$
$$2\text{Fe(s)} + \tfrac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}$$
$$\tfrac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \tfrac{1}{2}\text{Br}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{HBr(g)}$$
$$\tfrac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \tfrac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl(s)}.$$

Si el ΔH de estas reacciones se escribe en función de las entalpías molares de las sustancias, tenemos, utilizando las dos primeras como ejemplos,

$$\Delta H_f(\text{H}_2\text{O, l}) = \bar{H}(\text{H}_2\text{O, l}) - \bar{H}(\text{H}_2\text{, g}) - \tfrac{1}{2}\bar{H}(\text{O}_2\text{, g})$$
$$\Delta H(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{, s}) = \bar{H}(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{, s}) - 2\bar{H}(\text{Fe, s}) - \tfrac{3}{2}\bar{H}(\text{O}_2\text{, g}).$$

Resolviendo para la entalpía molar del compuesto en cada ejemplo, tenemos

$$\bar{H}(\text{H}_2\text{O, l}) = \bar{H}(\text{H}_2\text{, g}) + \tfrac{1}{2}\bar{H}(\text{O}_2\text{, g}) + \Delta H_f(\text{H}_2\text{O, l})$$
$$\bar{H}(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{, s}) = 2\bar{H}(\text{Fe, s}) + \tfrac{3}{2}\bar{H}(\text{O}_2\text{, g}) + \Delta H_f(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{, s}). \tag{7.63}$$

Estas ecuaciones muestran que la entalpía molar de un compuesto es igual a la entalpía total de los elementos que forman el compuesto, más la entalpía de formación del compuesto. Así, podemos escribir para cualquier compuesto,

$$\bar{H}(\text{compuesto}) = \Sigma H(\text{elementos}) + \Delta H_f(\text{compuesto}), \tag{7.64}$$

donde ΣH(elementos) es la entalpía total de los elementos (en sus estados estables de agregación) del compuesto.

Ahora sustituimos los valores de $\bar{H}(H_2O, l)$ y $\bar{H}(Fe_2O_3, s)$ dados por la ecuación (7.63) en la (7.62), esto da

$$\Delta H = 2\bar{H}(Fe, s) + 3[\bar{H}(H_2, g) + \tfrac{1}{2}\bar{H}(O_2, g) + \Delta H_f(H_2O, l)] - \\ - [2\bar{H}(Fe, s) + \tfrac{3}{2}\bar{H}(O_2, g) + \Delta H_f(Fe_2O_3, s)] - 3\bar{H}(H_2, g).$$

Agrupando términos comunes, esto se convierte en

$$\Delta H = 3\Delta H_f(H_2O, l) - \Delta H_f(Fe_2O_3, s). \tag{7.65}$$

La ecuación (7.65) establece que el cambio de entalpía de la reacción depende sólo de los calores de formación de los *compuestos* de esta reacción. El cambio de entalpía es independiente de las entalpías de los elementos en sus estados estables de agregación.

Al analizar la ecuación (7.64) se observa que esta independencia de los valores de las entalpías de los elementos debe ser correcta para todas las reacciones químicas. Si, en la expresión para el ΔH de una reacción, reemplazamos la entalpía molar de cada compuesto por la ecuación (7.64), entonces queda claro que la suma de las entalpías de los elementos que componen los reactivos debe ser igual a la suma de las entalpías de los elementos que componen los productos. La ecuación química balanceada lo requiere. Por tanto, las entalpías de los elementos no deben aparecer en la expresión. Nos queda sólo la combinación apropiada de las entalpías de formación de los compuestos. Esta conclusión es correcta a cualquier temperatura y presión.

La entalpía de formación de un compuesto a 1 atm de presión es la entalpía *estándar* de formación, ΔH_f°. Los valores de ΔH_f° a 25 °C están tabulados en el apéndice V, tabla A-V, para varios compuestos.

■ **EJEMPLO 7.4** Utilizando los valores ΔH_f° dados en la tabla A-V, calcúlese el calor de la reacción

$$Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3H_2O(l).$$

Por la tabla A-V, tenemos

$$\Delta H_f^\circ(H_2O, l) = -285{,}830 \text{ kJ/mol}; \qquad \Delta H_f^\circ(Fe_2O_3, s) = -824{,}2 \text{ kJ/mol}.$$

Entonces,

$$\Delta H = 3(-285{,}830 \text{ kJ/mol}) - 1(-824{,}2 \text{ kJ/mol}) = (-857{,}5 + 824{,}2) \text{ kJ/mol} \\ = -33{,}3 \text{ kJ/mol}.$$

El signo negativo indica que la reacción es exotérmica. Obsérvese que los coeficientes estequiométricos en estas expresiones son *números puros*. La unidad para ΔH es kJ/mol. Esto

significa por *mol de reacción*. Una vez que hemos balanceado la ecuación química en una forma determinada, como antes, ésta define el mol de reacción. Si hubiéramos balanceado la reacción en forma diferente, como, por ejemplo,

$$\tfrac{1}{2}Fe_2O_3(s) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow Fe(s) + \tfrac{3}{2}H_2O(l)$$

entonces esta cantidad de reacción sería un mol de reacción y el ΔH sería

$$\Delta H = \tfrac{3}{2}(-285{,}830 \text{ kJ/mol}) - \tfrac{1}{2}(-824{,}2 \text{ kJ/mol}) = -428{,}7 + 412{,}1 = -16{,}6 \text{ kJ/mol}.$$

7.20 VALORES CONVENCIONALES DE LAS ENTALPIAS MOLARES

La entalpía molar $\bar{H}$ de cualquier sustancia es una función de T y de p; $\bar{H} = \bar{H}(T, p)$. Escogiendo $p = 1$ atm como presión *estándar*, definimos la entalpía molar *estándar* $\bar{H}^\circ$ de una sustancia por medio de

$$\bar{H}^\circ = \bar{H}(T, 1 \text{ atm}). \tag{7.66}$$

De aquí queda claro que $\bar{H}^\circ$ es una función sólo de la temperatura. El supraíndice cero de cualquier cantidad termodinámica indica el valor de esa cantidad a la presión estándar. [Como la dependencia de la entalpía con la presión no es muy acentuada (Sec. 7.15), usaremos con frecuencia entalpías estándar a presiones diferentes de 1 atm; el error no será de importancia mientras la presión no sea muy grande, por ejemplo, 1000 atm.]

Como mostramos en la sección 7.19, el cambio de entalpía de cualquier reacción química no depende de los valores numéricos de las entalpías de los elementos que forman el compuesto. Por eso podemos asignar cualquier valor arbitrario conveniente a las entalpías molares de los elementos en sus estados estables de agregación a una temperatura y presión seleccionadas. Está claro que si escogemos los valores requeridos al azar a partir de los números en un directorio telefónico, se introduciría buena cantidad de desorden numérico innecesario en nuestro trabajo. Como los números no importan, pueden ser todos iguales, y si todos pueden ser iguales, también pueden ser todos cero y eliminar así el desorden por completo.

A la entalpía de cada elemento en su estado estable de agregación a 1 atm de presión y 298,15 K, se le asigna el valor cero. Por ejemplo, a 1 atm y 298,15 K el estado estable de agregación del bromo es el estado líquido. Por tanto, el bromo líquido, el hidrógeno gaseoso, el cinc sólido, el azufre (rómbico) sólido, y el carbono sólido (grafito) tienen todos $\bar{H}^\circ_{298.15} = 0$. (Escribiremos H_{298} como abreviación de $H_{298.15}$.)

Para sólidos elementales que existen en más de una forma cristalina, a la modificación que es estable a 25 °C y 1 atm se le asigna $\bar{H}^\circ = 0$, por ejemplo, la asignación de cero es para el azufre rómbico y no para el azufre monoclínico, y para el grafito, y no para el diamante. En los casos en que existe más de una especie molecular (por ejemplo, átomos de oxígeno, O; oxígeno diatómico, O_2; ozono, O_3) a la forma estable a 25 °C y 1 atm de presión, se asigna el valor de entalpía cero. Una vez asignado el valor de la entalpía estándar de los elementos, a 298,15 K, puede calcularse el valor a cualquier otra temperatura. Como a presión constante, $d\bar{H}^\circ = \bar{C}^\circ_p\, dT$, entonces

$$\int_{298}^{T} d\bar{H}^\circ = \int_{298}^{T} \bar{C}^\circ_p\, dT, \qquad \bar{H}^\circ_T - \bar{H}^\circ_{298} = \int_{298}^{T} \bar{C}^\circ_p\, dT,$$

$$\bar{H}^\circ_T = \bar{H}^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \bar{C}^\circ_p\, dT, \tag{7.67}$$

que es válida tanto para elementos como para compuestos; para elementos, el primer término del segundo miembro es cero.

Dada la definición de reacción de formación, si introducimos la convención H°(elementos) = 0, en la expresión para el calor de formación [Ec. (7.63) o Ec. (7.64)] encontramos que para cualquier compuesto

$$\overline{H}^\circ = \Delta H_f^\circ. \tag{7.68}$$

El calor de formación estándar ΔH_f° es la entalpía molar convencional del compuesto relativa a los elementos que lo componen. Según esto, si se conocen los calores de formación ΔH_f° de todos los compuestos de una reacción química, el calor de reacción puede calcularse por las ecuaciones formuladas a la manera de la ecuación (7.62).

7.21 DETERMINACION DE LOS CALORES DE FORMACION

En algunos casos es posible determinar directamente el calor de formación de un compuesto realizando la reacción de formación en un calorímetro y midiendo los efectos caloríficos producidos. Dos ejemplos importantes son

$$\begin{aligned} \text{C(grafito)} + \text{O}_2(\text{g}) &\longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}), \qquad \Delta H_f^\circ = -393{,}51 \text{ kJ/mol} \\ \text{H}_2(\text{g}) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) &\longrightarrow \text{H}_2\text{O(l)}, \qquad \Delta H_f^\circ = -285{,}830 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

Estas reacciones pueden efectuarse fácilmente en un calorímetro; las reacciones se producen en forma total y pueden establecerse fácilmente condiciones para que se forme sólo un producto. Debido a la importancia de estas dos reacciones, los valores se han determinado con bastante exactitud.

La mayoría de las reacciones de formación son inadecuadas para mediciones calorimétricas, estos calores de formación deben determinarse por métodos indirectos. Por ejemplo,

$$\text{C(grafito)} + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}).$$

Esta reacción tiene tres dificultades en cuanto se refiere a su utilización en calorimetría. La combinación de grafito con hidrógeno no se produce con facilidad. Si logramos que estos materiales reaccionen en un calorímetro, el producto no sería metano puro, sino una mezcla de gran complejidad de hidrocarburos. Aun si tenemos éxito al analizar la mezcla resultante, el resultado de tal experimento sería imposible de interpretar.

Existe un método de aplicación general si el compuesto arde con facilidad para formar productos definidos. El calor de formación de un compuesto puede calcularse por el valor medido del calor de combustión del compuesto. La reacción de combustión tiene un mol de la sustancia que va a quemarse en el lado de los reactivos, con tanto oxígeno como sea necesario para quemar completamente la sustancia. Los compuestos orgánicos que sólo tienen carbono, hidrógeno y oxígeno se queman hasta la formación de dióxido de carbono gaseoso y agua líquida.

Por ejemplo, la reacción de combustión del metano es

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}.$$

El calor de combustión medido es $\Delta H^\circ_{\text{comb}} = -890{,}36$ kJ/mol. En función de las entalpías de las sustancias individuales,

$$\Delta H^\circ_{\text{comb}} = \overline{H}^\circ(CO_2, g) + 2\overline{H}^\circ(H_2O, l) - \overline{H}^\circ(CH_4, g).$$

Resolviendo esta ecuación para $\overline{H}^\circ(CH_4, g)$,

$$\overline{H}^\circ(CH_4, g) = \overline{H}^\circ(CO_2, g) + 2\overline{H}^\circ(H_2O, l) - \Delta H^\circ_{\text{comb}}. \tag{7.69}$$

Las entalpías molares de CO_2 y H_2O se conocen con gran exactitud. Por este conocimiento con el valor medido del calor de combustión, la entalpía molar del metano (el calor de formación) puede calcularse utilizando la ecuación (7.69).

$$\begin{aligned}\overline{H}^\circ(CH_4, g) &= -393{,}51 + 2(-285{,}83) - (-890{,}36) \\ &= -965{,}17 + 890{,}36 = -74{,}81 \text{ kJ/mol.}\end{aligned}$$

La medición del calor de combustión se usa para determinar los calores de formación de todos los compuestos orgánicos que contienen sólo carbono, hidrógeno y oxígeno. Estos compuestos arden completamente en el calorímetro formando dióxido de carbono y agua. El método de combustión se usa también para compuestos orgánicos que contienen azufre y nitrógeno, pero en estos casos los productos de la reacción no son tan definidos. El azufre puede transformarse en ácido sulfuroso o ácido sulfúrico, el nitrógeno puede terminar en su forma elemental o como una mezcla de oxiácidos. En estos casos se requiere considerable destreza e ingenio para determinar las condiciones de la reacción y analizar sus productos. La exactitud de los valores que se obtiene para esta última clase de compuestos es mucho menor que el obtenido para los compuestos que sólo contienen carbono, hidrógeno y oxígeno.

El problema de determinar el calor de formación de cualquier compuesto consiste en hallar alguna reacción química que incluya al compuesto y sea adecuada para la medición calorimétrica, para luego medir el calor de esta reacción. Si se conocen los calores de formación de todas las otras sustancias comprendidas en esta reacción, el problema está resuelto. Si no se conoce el calor de formación de alguna de las otras sustancias de la reacción, entonces debe encontrarse una reacción calorimétrica para tal sustancia, y así sucesivamente.

La planificación de una serie de reacciones, a partir de las cuales pueda obtenerse un valor preciso para el calor de formación de un compuesto determinado, puede convertirse en un problema complicado. Una reacción calorimétrica debe realizarse rápidamente (a lo sumo, en unos cuantos minutos), con el mínimo de reacciones secundarias o preferiblemente ninguna. Son muy pocas las reacciones químicas que se realizan sin reacciones secundarias concomitantes, pero sus efectos pueden reducirse al mínimo controlando las condiciones de la reacción y favoreciendo al máximo la reacción principal. La mezcla final de productos debe analizarse con todo cuidado, y debe restársele al valor medido el efecto térmico de las reacciones secundarias. La calorimetría de precisión es un trabajo de exactitud.

7.22 SECUENCIAS DE REACCIONES; LEY DE HESS

El cambio de estado de un sistema producido por una reacción química específica es definido. El cambio de entalpía correspondiente es definido, pues la entalpía es una función del estado. En consecuencia, si transformamos un conjunto específico de reactivos

en un conjunto específico de productos, mediante más de una secuencia de reacciones, la variación total de entalpía debe ser la misma para cada secuencia. Esta regla, que es consecuencia de la primera ley de la termodinámica, se conoció originalmente como la ley de Hess para la suma constante de calores. Supóngase que comparamos dos métodos diferentes para la síntesis del cloruro de sodio a partir de sodio y cloro.

Método 1.

$$\begin{aligned}
\mathrm{Na(s) + H_2O(l)} &\longrightarrow \mathrm{NaOH(s) + \tfrac{1}{2}H_2(g)}, & \Delta H &= -139{,}78\ \mathrm{kJ/mol} \\
\mathrm{\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g)} &\longrightarrow \mathrm{HCl(g)}, & \Delta H &= -\ 92{,}31\ \mathrm{kJ/mol} \\
\mathrm{HCl(g) + NaOH(s)} &\longrightarrow \mathrm{NaCl(s) + H_2O(l)}, & \Delta H &= -179{,}06\ \mathrm{kJ/mol}
\end{aligned}$$

$$\text{Cambio neto: } \mathrm{Na(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g)} \longrightarrow \mathrm{NaCl(s)}, \qquad \Delta H_{\text{neto}} = -411{,}15\ \mathrm{kJ/mol}$$

Método 2.

$$\begin{aligned}
\mathrm{\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g)} &\longrightarrow \mathrm{HCl(g)}, & \Delta H &= -\ 92{,}31\ \mathrm{kJ/mol} \\
\mathrm{Na(s) + HCl(g)} &\longrightarrow \mathrm{NaCl(s) + \tfrac{1}{2}H_2(g)}, & \Delta H &= -318{,}84\ \mathrm{kJ/mol}
\end{aligned}$$

$$\text{Cambio neto: } \mathrm{Na(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g)} \longrightarrow \mathrm{NaCl(s)}, \qquad \Delta N_{\text{neto}} = -411{,}15\ \mathrm{kJ/mol}$$

El cambio químico neto se obtiene sumando todas las reacciones de la secuencia. La variación neta de entalpía se obtiene sumando todas las variaciones de entalpía de la secuencia. La variación neta de entalpía debe ser la misma para toda secuencia en que resulte el mismo cambio químico neto. Puede sumarse o restarse un número cualquiera de reacciones para lograr la reacción química deseada. Las variaciones de entalpía de las reacciones se suman o restan algebraicamente en la forma correspondiente.

Si cierta reacción química se combina en una secuencia con la misma reacción a la inversa, no hay efecto químico neto, $\Delta H = 0$ para la combinación. De esto se deduce inmediatamente que el valor de ΔH para la reacción inversa es igual en magnitud pero de signo contrario al valor correspondiente de la reacción directa.

La utilidad de esta propiedad de las secuencias, que no es otra cosa que la indicación que el cambio de entalpía de un sistema es independiente de la trayectoria, se ilustra por medio de la secuencia

$$\begin{aligned}
&1) & \mathrm{C(grafito) + \tfrac{1}{2}O_2(g)} &\longrightarrow \mathrm{CO(g)}, & \Delta H_1, \\
&2) & \mathrm{CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)} &\longrightarrow \mathrm{CO_2(g)}, & \Delta H_2.
\end{aligned}$$

El cambio neto en la secuencia es

$$3) \qquad \mathrm{C(grafito) + O_2(g)} \longrightarrow \mathrm{CO_2(g)}, \qquad \Delta H_3.$$

En consecuencia, $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$. En este caso particular, ΔH_2 y ΔH_3 pueden medirse fácilmente en el calorímetro, mientras ΔH_1, no. Como el valor de ΔH_1 se calcula partiendo de los otros dos valores, no es necesario medirlo.

De igual forma, restando la reacción (2) de la reacción (1), se obtiene

$$4) \qquad \mathrm{C(grafito) + CO_2(g)} \longrightarrow \mathrm{2CO(g)}, \qquad \Delta H_4 = \Delta H_1 - \Delta H_2,$$

y el calor de esta reacción también puede obtenerse de los valores medidos.

*7.23 CALORES DE SOLUCION Y DILUCION

El *calor de solución* es la variación de entalpía relacionada con la adición de una cantidad determinada de soluto a una cantidad determinada de solvente a temperatura y presión constantes. Por conveniencia, en los ejemplos utilizaremos agua como solvente. El argumento puede aplicarse a cualquier solvente con pequeñas modificaciones. El cambio de estado se representa por

$$X + n\text{Aq} \longrightarrow X \cdot n\text{Aq}, \qquad \Delta H_S.$$

Se adiciona un mol de soluto X a n moles de agua. En esta ecuación se le da al agua el símbolo Aq. Es conveniente asignar al agua en estas reacciones de solución una entalpía convencional de cero.

Considérense los ejemplos

$$\begin{aligned}
\text{HCl(g)} + 10\,\text{Aq} &\longrightarrow \text{HCl} \cdot 10\,\text{Aq}, & \Delta H_1 &= -69{,}01\ \text{kJ/mol} \\
\text{HCl(g)} + 25\,\text{Aq} &\longrightarrow \text{HCl} \cdot 25\,\text{Aq}, & \Delta H_2 &= -72{,}03\ \text{kJ/mol} \\
\text{HCl(g)} + 40\,\text{Aq} &\longrightarrow \text{HCl} \cdot 40\,\text{Aq}, & \Delta H_3 &= -72{,}79\ \text{kJ/mol} \\
\text{HCl(g)} + 200\,\text{Aq} &\longrightarrow \text{HCl} \cdot 200\,\text{Aq}, & \Delta H_4 &= -73{,}96\ \text{kJ/mol} \\
\text{HCl(g)} + \infty\,\text{Aq} &\longrightarrow \text{HCl} \cdot \infty\,\text{Aq}, & \Delta H_5 &= -74{,}85\ \text{kJ/mol}
\end{aligned}$$

Los valores de ΔH muestran la dependencia general que existe entre el calor de solución y la cantidad de solvente. A medida que se utiliza más solvente, el calor de solución se aproxima a un valor límite, el valor de la solución «infinitamente diluida». Este valor límite para el HCl está dado por ΔH_5.

Si en el conjunto anterior restamos la primera ecuación de la segunda, tenemos

$$\text{HCl} \cdot 10\,\text{Aq} + 15\,\text{Aq} \longrightarrow \text{HCl} \cdot 25\,\text{Aq}, \qquad \Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -3{,}02\ \text{kJ/mol}.$$

Este valor de ΔH es un calor de dilución, el calor transferido desde el entorno cuando se agrega solvente adicional a la solución. El calor de dilución de una solución depende de la concentración original de la solución y de la cantidad de solvente añadido.

El calor de formación de una solución es la entalpía relacionada con la reacción (usando ácido clorhídrico como ejemplo):

$$\tfrac{1}{2}\text{H}_2\text{(g)} + \tfrac{1}{2}\text{Cl}_2\text{(g)} + n\text{Aq} \longrightarrow \text{HCl} \cdot n\text{Aq}, \qquad \Delta H_f^\circ,$$

donde se supone que el solvente Aq tiene una entalpía cero.

El calor de formación de una solución es la entalpía relacionada con la reacción calor *diferencial* de solución que se define en la sección 11.24.

7.24 CALORES DE REACCION A VOLUMEN CONSTANTE

Si cualquiera de los reactivos o productos de la reacción calorimétrica es gaseoso, es necesario realizar la reacción en una bomba hermética. En estas condiciones, el sistema se encuentra inicial y finalmente a volumen constante en lugar de mantenerse a presión constante. El calor de reacción medido a volumen constante es igual a un aumento de la energía y no a un aumento de entalpía:

$$Q_V = \Delta U. \tag{7.70}$$

La variación correspondiente de estado es

$$\mathrm{R}(T, V, p) \longrightarrow \mathrm{P}(T, V, p'),$$

donde R(T, V, p) representa los reactivos en la condición inicial T, V, p, y P(T, V, p') representa los productos en la condición final T, V, p'. La temperatura y el volumen permanecen constantes, pero la presión puede cambiar de p a p' durante la transformación.

A fin de relacionar ΔU de la ecuación (7.70) con la ΔH correspondiente, aplicamos la ecuación de definición de H a los estados inicial y final:

$$H_{\text{final}} = U_{\text{final}} + p'V, \qquad H_{\text{inicial}} = U_{\text{inicial}} + pV.$$

Restando la segunda ecuación de la primera, tenemos

$$\Delta H = \Delta U + (p' - p)V. \tag{7.71}$$

Las presiones inicial y final se determinan en la bomba a partir del número de moles de gases presentes inicial y finalmente. Suponiendo que el comportamiento de los gases es ideal, tenemos

$$p = \frac{n_{\mathrm{R}} RT}{V}, \qquad p' = \frac{n_{\mathrm{P}} RT}{V},$$

donde n_{R} y n_{P} son, respectivamente, el número total de moles de los reactivos *gaseosos* y de los productos *gaseosos* de la reacción. La ecuación (7.71) se convierte en

$$\Delta H = \Delta U + (n_{\mathrm{P}} - n_{\mathrm{R}})RT,$$
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \tag{7.72}$$

Estrictamente hablando, la ΔH de la ecuación (7.72) es la ΔH para una transformación a volumen constante. Para convertirla en el valor apropiado para una transformación a presión constante hay que sumarle la variación de entalpía del proceso:

$$\mathrm{P}(T, V, p') \longrightarrow \mathrm{P}(T, V', p).$$

Para esta variación de presión a temperatura constante, la variación de entalpía es aproximadamente cero (Sec. 7.15) y exactamente cero si sólo se trata con gases ideales. Así, a efectos prácticos, la ΔH de la ecuación (7.72) es igual a la ΔH para procesos a presión constante, mientras que la ΔU se refiere a la transformación a volumen constante. Con bastante aproximación, la ecuación (7.72) puede interpretarse como

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT. \tag{7.73}$$

Mediante las ecuaciones (7.72) o (7.73), las mediciones en la bomba calorimétrica, $Q_V = \Delta U$, se convierten en valores de $Q_p = \Delta H$. En mediciones de precisión puede ser necesario incluir el efecto debido a la imperfección del gas o a la variación de la entalpía de los productos con la presión, esto dependería de las condiciones experimentales.

■ **EJEMPLO 7.5** Considérese la combustión del ácido benzoico en la bomba calorimétrica:

$$\mathrm{C_6H_5COOH(s)} + \tfrac{15}{2}\mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 7\mathrm{CO_2(g)} + 3\mathrm{H_2O(l)}.$$

En esta reacción, $n_P = 7$, mientras que $n_R = \frac{15}{2}$. Entonces, $\Delta n = 7 - \frac{15}{2} = -\frac{1}{2}$, $T = 298{,}15$ K; y tenemos

$$Q_p = Q_V - \tfrac{1}{2}(8{,}3144 \text{ J/K mol})(298{,}15 \text{ K}), \qquad Q_p = Q_V - 1239 \text{ J/mol}.$$

Obsérvese que para calcular Δn sólo se tiene en cuenta el número de moles de los *gases*.

7.25 DEPENDENCIA DEL CALOR DE REACCION CON LA TEMPERATURA

Si conocemos el valor de ΔH° para una reacción a una temperatura dada, por ejemplo, 25 °C, podemos calcular el calor de reacción para cualquier otra temperatura si conocemos las capacidades caloríficas de todas las sustancias que intervienen en la reacción. La ΔH° de cualquier reacción es

$$\Delta H^\circ = H^\circ(\text{productos}) - H^\circ(\text{reactivos}).$$

Para encontrar la dependencia de esta cantidad con la temperatura, derivamos en función de la temperatura.

$$\frac{d\,\Delta H^\circ}{dT} = \frac{dH^\circ}{dT}(\text{productos}) - \frac{dH^\circ}{dT}(\text{reactivos}),$$

Pero, por definición, $dH^\circ/dT = C_p^\circ$. Por consiguiente,

$$\frac{d\,\Delta H^\circ}{dT} = C_p^\circ(\text{productos}) - C_p^\circ(\text{reactivos}).$$

$$\frac{d\,\Delta H^\circ}{dT} = \Delta C_p^\circ. \tag{7.74}$$

Obsérvese que como H° y ΔH° son funciones sólo de la temperatura (Sec. 7.20), éstas son derivadas ordinarias y no parciales.

El valor de ΔC_p° se calcula mediante las capacidades caloríficas individuales del mismo modo que ΔH° se calcula mediante los valores particulares de las entalpías molares. Multiplicamos la capacidad calorífica molar de cada producto por el número de moles de ese producto envueltos en la reacción. La suma de estas cantidades para cada producto da como resultado la capacidad calorífica de los productos. Por un procedimiento análogo se determina la capacidad calorífica de los reactivos. La diferencia de valor entre la capacidad calorífica de los productos y la capacidad calorífica de los reactivos, es ΔC_p.

Expresando la ecuación (7.74) en forma diferencial, tenemos

$$d\,\Delta H^\circ = \Delta C_p^\circ\, dT.$$

Integrando entre una temperatura fija T_0 y cualquier otra temperatura T, tenemos

$$\int_{T_0}^{T} d\,\Delta H^\circ = \int_{T_0}^{T} \Delta C_p^\circ\, dT.$$

La integral de la diferencial de la izquierda es simplemente ΔH°, que al evaluarse entre los límites se transforma en

$$\Delta H_T^\circ - \Delta H_{T_0}^\circ = \int_{T_0}^{T} \Delta C_p^\circ \, dT.$$

Reordenando, tenemos

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^{T} \Delta C_p^\circ \, dT.^{\bullet} \tag{7.75}$$

Si se conoce el valor del aumento de entalpía a una temperatura fija T_0, mediante la ecuación (7.75) puede calcularse el valor para cualquier otra temperatura T. Si alguna de las sustancias cambia su estado de agregación en el intervalo de temperatura, debe incluirse la correspondiente variación de entalpía.

Si el intervalo de temperatura considerado en la integración de la ecuación (7.75) es pequeño, pueden considerarse constantes las capacidades caloríficas de todas las sustancias involucradas. Por otra parte, si el intervalo es muy grande, deben considerarse las capacidades caloríficas como funciones de la temperatura. Para muchas sustancias, esta función tiene la forma

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \cdots, \tag{7.76}$$

donde $a, b, c, d, \ldots$ son constantes para un material determinado. En la tabla 7.1 aparecen valores de estas constantes para algunas sustancias en múltiplos de R, la constante del gas.

■ **EJEMPLO 7.6** Calcúlese el ΔH° a 85 °C para la reacción

$$Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3H_2O(l).$$

Los datos son: $\Delta H_{298}^\circ = -33{,}29$ kJ/mol y

Sustancia	$Fe_2O_3(s)$	Fe(s)	$H_2O(l)$	$H_2(g)$
$\bar{C}_p^\circ$/(J/K mol)	103,8	25,1	75,3	28,8

Primero se calcula ΔC_p°:

$$\begin{aligned}\Delta C_p^\circ &= 2\bar{C}_p^\circ(Fe, s) + 3\bar{C}_p^\circ(H_2O, l) - [\bar{C}_p^\circ(Fe_2O_3, s) + 3\bar{C}_p^\circ(H_2, g)] \\ &= 2(25{,}1) + 3(75{,}3) - [103{,}8 + 3(28{,}8)] = 85{,}9 \text{ J/K mol.}\end{aligned}$$

Como 85 °C = 358 K, tenemos

$$\begin{aligned}\Delta H_{358}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{358} 85{,}9 \, dT \\ &= -33{,}29 \text{ kJ/mol} + 85{,}9(358 - 298) \text{ J/mol} \\ &= -33{,}29 \text{ kJ/mol} + 85{,}9(60) \text{ J/mol} = -33{,}29 \text{ kJ/mol} + 5150 \text{ J/mol} \\ &= -33{,}29 \text{ kJ/mol} + 5{,}15 \text{ kJ/mol} = -28{,}14 \text{ kJ/mol.}\end{aligned}$$

Tabla 7.1
Capacidad calorífica de los gases como función de la temperatura

$$\bar{C}_p/R = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Intervalo: 300 K a 1500 K

	a	$b/10^{-3}\ \mathrm{K}^{-1}$	$c/10^{-7}\ \mathrm{K}^{-2}$	$d/10^{-9}\ \mathrm{K}^{-3}$
H_2	3,4958	− 0,1006	2,419	
O_2	3,0673	+ 1,6371	− 5,118	
Cl_2	3,8122	1,2200	− 4,856	
Br_2	4,2385	0,4901	− 1,789	
N_2	3,2454	0,7108	− 0,406	
CO	3,1916	0,9241	− 1,410	
HCl	3,3876	0,2176	+ 1,860	
HBr	3,3100	0,4805	0,796	
NO	3,5326	− 0,186	12,81	−0,547
CO_2	3,205	+ 5,083	− 17,13	
H_2O	3,633	1,195	+ 1,34	
NH_3	3,114	3,969	− 3,66	
H_2S	3,213	2,870	− 6,09	
SO_2	3,093	6,967	− 45,81	+1,035
CH_4	1,701	9,080	− 21,64	
C_2H_6	1,131	19,224	− 55,60	
C_2H_4	1,424	14,393	− 43,91	
C_2H_2	3,689	6,352	− 19,57	
C_3H_8	1,213	28,782	− 88,23	
C_3H_6	1,637	22,703	− 69,14	
C_3H_4	3,187	15,595	− 47,59	
C_6H_6	−0,206	39,061	−133,00	
$C_6H_5CH_3$	+0,290	47,048	−157,14	
C(grafito)	−0,637	7,049	− 51,99	1,384

Calculados a partir de las compilaciones de H. M. Spencer y J. L. Justice, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2311 (1934); H. M. Spencer y G. N. Flanagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2511 (1942); H. M. Spencer, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2152 (1948).

Obsérvese que debe tenerse cuidado en expresar ambos términos en kilojoules o en joules antes de sumarlos.

■ **EJEMPLO 7.7** Calcúlese el calor de reacción a 1000 °C = 1273 K para

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow HCl(g).$$

Dados $\Delta H^\circ_{298} = -92{,}312$ kJ/mol y los datos de C_p de la tabla 7.1:

$$\bar{C}^\circ_p(H_2)/R = 3{,}4958 - 0{,}1006(10^{-3})T + 2{,}419(10^{-7})T^2,$$
$$\bar{C}^\circ_p(Cl_2)/R = 3{,}8122 + 1{,}2200(10^{-3})T - 4{,}856(10^{-7})T^2,$$
$$\bar{C}^\circ_p(HCl)/R = 3{,}3876 + 0{,}2176(10^{-3})T + 1{,}860(10^{-7})T^2.$$

Comenzamos calculando $\Delta C_p^\circ/R$ para la integral de la ecuación (7.75). Ordenamos el trabajo en columnas.

$$\begin{aligned}
\Delta C_p^\circ/R = \quad & 3{,}3876 + 0{,}2176(10^{-3})T + 1{,}860(10^{-7})T^2 - \\
& -\tfrac{1}{2}[3{,}4958 - 0{,}1006(10^{-3})T + 2{,}491(10^{-7})T^2] - \\
& -\tfrac{1}{2}[3{,}8122 + 1{,}2200(10^{-3})T - 4{,}856(10^{-7})T^2], \\
\Delta C_p^\circ = \quad & R[-0{,}2664 - 0{,}3421(10^{-3})T + 3{,}079(10^{-7})T^2], \\
\int_{298}^{1273} \Delta C_p^\circ\, dT = \quad & R\left[-0{,}2664 \int_{298}^{1273} dT - 0{,}3421(10^{-3}) \int_{298}^{1273} T\, dT + \right. \\
& \left. + 3{,}079(10^{-7}) \int_{298}^{1273} T^2\, dT\right] \\
= \quad & R[-0{,}2664(1273 - 298) - \tfrac{1}{2}(0{,}3421)(10^{-3})(1273^2 - 298^2) + \\
& + \tfrac{1}{3}(3{,}079)(10^{-7})(1273^3 - 298^3)] \\
= \quad & R(-259{,}7 - 262{,}0 + 209{,}0) = (8{,}3144\ \text{J/K mol})(-312{,}7\ \text{K}) \\
= \quad & -2{,}600\ \text{kJ/mol}, \\
\Delta H^\circ_{1273} = \quad & \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{1273} \Delta C^\circ_p\, dT = -92{,}312\ \text{kJ/mol} - 2{,}600\ \text{kJ/mol} \\
= \quad & -94{,}912\ \text{kJ/mol}.
\end{aligned}$$

Obsérvese que deben incluirse las capacidades caloríficas de *todas* las sustancias que intervienen en la reacción. Los elementos no pueden omitirse como en el caso del cálculo de las diferencias de entalpías.

7.26 ENTALPIAS DE ENLACE

Si consideramos la atomización de una molécula diatómica gaseosa,

$$O_2(g) \longrightarrow 2O(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 498{,}34\ \text{kJ/mol},$$

el valor 498,34 kJ se conoce como entalpía de enlace de la molécula de oxígeno.

Similarmente, podemos escribir

$$H_2O(g) \longrightarrow 2H(g) + O(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 926{,}98\ \text{kJ/mol}$$

y decimos que $\frac{1}{2}(926{,}98)$ kJ/mol es la entalpía promedio de enlace del enlace O—H en el agua. Mientras sólo tratemos con moléculas en las que los enlaces son equivalentes, como H_2O, NH_3, CH_4, el procedimiento es directo.

Por otra parte, al tratar moléculas como el H_2O_2 en la que existen dos tipos diferentes de enlaces, debe hacerse alguna suposición. La suposición que suele hacerse es que el enlace promedio OH en la molécula H_2O_2 es el mismo que en el agua. La entalpía de atomización del H_2O_2 es

$$H_2O_2(g) \longrightarrow 2H(g) + 2O(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 1070{,}6\ \text{kJ/mol}.$$

Si restamos la entalpía de los dos enlaces OH en el agua, obtenemos: 1070,6 − 927,0 = = 143,6 kJ/mol, que es la fuerza del enlace O—O. Como es evidente, el método no garan-

tiza el mantenimiento de las fracciones, por lo que diríamos que el enlace sencillo oxígeno-oxígeno tiene una fuerza de 144 kJ/mol.

Los calores de formación de los átomos deben conocerse antes de calcular la fuerza de los enlaces. Algunos de estos valores se proporcionan en la tabla 7.2.

Tabla 7.2
Calores de formación de átomos gaseosos a 25 °C

Atomo	ΔH_f/(kJ/mol)	Atomo	ΔH_f/(kJ/mol)	Atomo	ΔH_f/(kJ/mol)
O	249,17	Br	111,86	N	472,68
H	217,997	I	106,762	P	316,5
F	79,39	S	276,98	C	716,67
Cl	121,302	Se	202,4	Si	450,00

*7.26.1 Energía de enlace

Si deseamos conocer la energía de enlace, suponiendo que todas las especies se comportan como gases ideales, podemos utilizar la relación

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT.$$

En el caso de la molécula de oxígeno, $\Delta n = 1$, por lo que

$$\begin{aligned}\Delta U &= 498{,}34 \text{ kJ/mol} - (1)(8{,}3144 \text{ J/K mol})(298{,}15 \text{ K})(10^{-3} \text{ kJ/J}) \\ &= 498{,}34 \text{ kJ/mol} - 2{,}48 \text{ kJ/mol} = 495{,}86 \text{ kJ/mol}.\end{aligned}$$

Esta es la energía promedio que debe suministrarse para romper un mol de enlaces en la molécula de oxígeno a 25 °C. A esta temperatura algunas de las moléculas estarán en estados rotacional y vibracional excitados. Esas moléculas requerirán menos energía para romper sus enlaces que la que requeriría una en su estado fundamental. A 0 K, todas las moléculas se encuentran en estado fundamental y requerirán la misma energía para romper sus enlaces. Si corregimos el valor de ΔU a 0 K, obtendremos la energía de enlace. La relación es

$$\Delta U_{298} = \Delta U_0 + \int_0^{298} \Delta C_v \, dT.$$

Como $\bar{C}_v(\text{O}, \text{g}) = \frac{3}{2}R$ y $C_v(\text{O}_2, \text{g}) = \frac{5}{2}R$, y estos valores son independientes de la temperatura, tenemos $\Delta C_v = 2(\frac{3}{2}R) - \frac{5}{2}R = \frac{1}{2}R$. Entonces,

$$\begin{aligned}\Delta U_0 &= \Delta U_{298} - \tfrac{1}{2}R \int_0^{298} dT = 495{,}86 \text{ kJ/mol} - \tfrac{1}{2}(8{,}314 \text{ J/K mol})(298{,}15 \text{ K})(10^{-3} \text{ kJ/J}) \\ &= 495{,}86 \text{ kJ/mol} - 1{,}24 \text{ kJ/mol} = 494{,}62 \text{ kJ/mol}.\end{aligned}$$

Esta es la energía de enlace del enlace doble oxígeno-oxígeno. Para cualquier molécula, para la que tengamos los datos a mano, el cálculo es directo, como el mostrado. Obsér-

vese que la diferencia entre la entalpía de enlace a 25 °C, ΔH°_{298}, y la energía de enlace, ΔU_0, es sólo 3,72 kJ en casi 500 kJ. Este es sólo el 0,7 %. Las diferencias suelen ser de este orden, de manera que no son importantes.

*7.27 MEDICIONES CALORIMETRICAS

Es conveniente describir cómo se calcula el calor de reacción a partir de las cantidades que se miden realmente en un experimento calorimétrico. No es posible describir en un espacio tan reducido todos los tipos de calorímetros o todas las variaciones y refinamientos técnicos necesarios en casos individuales y en trabajos de precisión. Describiremos una situación muy idealizada para ilustrar los métodos involucrados.

La situación es más sencilla si se trata de un calorímetro *adiabático*. En el laboratorio, el dispositivo es muy complejo, sobre el papel diremos tan sólo que el recipiente que contiene el sistema está perfectamente aislado, de manera que no hay flujo del calor desde o hacia el sistema. A presión constante, la primera ley para cualquier transformación en el calorímetro es

$$\Delta H = Q_p = 0. \tag{7.77}$$

El cambio de estado puede representarse mediante

$$K(T_1) + R(T_1) \longrightarrow K(T_2) + P(T_2) \quad (p = \text{constante}),$$

donde K simboliza el calorímetro, R los reactivos, y P, los productos. Como el sistema está aislado, la temperatura final T_2 difiere de la inicial T_1; ambas temperaturas se miden con la máxima exactitud posible mediante un termómetro sensible.

Puede suponerse que el cambio de estado tiene lugar en dos etapas:

1) $$R(T_1) \longrightarrow P(T_1), \qquad \Delta H_{T_1},$$

2) $$K(T_1) + R(T_1) \longrightarrow K(T_2) + P(T_2), \qquad \Delta H_2.$$

Mediante la ecuación (7.77), la ΔH total = 0, de manera que $\Delta H_{T_1} + \Delta H_2 = 0$, o $\Delta H_{T_1} = -\Delta H_2$. La segunda etapa no es más que una variación de temperatura del calorímetro y los productos de reacción, de manera que

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} [C_p(K) + C_p(P)]\, dT,$$

y obtenemos, para calor de reacción a T_1,

$$\Delta H_{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} [C_p(K) + C_p(P)]\, dT. \tag{7.78}$$

Si se conocen las capacidades caloríficas del calorímetro y de los productos de la reacción, puede calcularse el calor de reacción a T_1 a partir de las temperaturas medidas T_1 y T_2.

Si no se conocen las capacidades caloríficas requeridas, el valor de ΔH_2 puede medirse como sigue. Se enfrían el calorímetro y los productos hasta la temperatura inicial T_1 (esto supone que T_2 es mayor que T_1). Mediante una corriente eléctrica que circula

por una resistencia sumergida en el calorímetro se lleva el calorímetro y los productos de T_1 a T_2. La variación de entalpía en esta etapa es ΔH_2 y puede relacionarse con el trabajo eléctrico disipado en la resistencia, el cual puede medirse con bastante exactitud, por tratarse del producto de la corriente, la caída de potencial en la resistencia y el tiempo.

Si se incluye el trabajo eléctrico, $đW_{el}$, a presión constante, la primera ley se convierte en

$$dU = đQ - p\,dV - đW_{el}. \tag{7.79}$$

Diferenciando $H = U + pV$ a presión constante, tenemos $dH = dU + p\,dV$. Sumando esta ecuación con la ecuación (7.79), se obtiene

$$dH = đQ - đW_{el}. \tag{7.80}$$

Para un proceso adiabático, $đQ = 0$, y al integrar la ecuación (7.80), resulta

$$\Delta H = -W_{el}. \tag{7.81}$$

Aplicando la ecuación (7.81) al método descrito para llevar eléctricamente el calorímetro y los productos de la temperatura inicial a la final, tenemos $\Delta H_2 = -W_2$, y como $\Delta H_{T_1} + \Delta H_2 = 0$, tenemos

$$\Delta H_{T_1} = W_{el}. \tag{7.82}$$

Como se ha destruido trabajo en el entorno, tanto W_{el} como ΔH_{T_1} son negativos. La reacción es exotérmica, lo cual resulta de la suposición de que T_2 es mayor que T_1. Para reacciones endotérmicas se modifica el procedimiento de manera evidente.

Se puede imaginar otra alternativa para las etapas de la reacción:

3) $K(T_1) + R(T_1) \longrightarrow K(T_2) + R(T_2), \qquad \Delta H_3,$

4) $R(T_2) \longrightarrow P(T_2), \qquad \Delta H_{T_2}.$

De nuevo, la ΔH total es cero, de manera que $\Delta H_3 + \Delta H_{T_2} = 0$, o bien

$$\Delta H_{T_2} = -\Delta H_3 = -\int_{T_1}^{T_2} [C_p(K) + C_p(R)]\,dT. \tag{7.83}$$

Si se conocen las capacidades caloríficas del calorímetro y de los reactivos, el calor de reacción a T_2 puede calcularse a partir de la ecuación (7.83).

Si tratamos una bomba calorimétrica de modo que el volumen sea constante, en vez de la presión, el argumento no varía. Se reemplazará simplemente en todas las ecuaciones ΔH por ΔU, y C_p por C_v.

PREGUNTAS

7.1 ¿Cuál es la diferencia entre energía y calor? ¿Entre energía y trabajo? ¿Entre calor y trabajo?

7.2 Algunos textos definen al trabajo W' como positivo cuando la altura de un peso en el entorno *disminuye*, es decir, cuando el entorno realiza trabajo sobre el sistema. ¿Cómo podría expresarse la primera ley en función de Q y W'? (Justifique el signo de W'.)

7.3 La desviación del trabajo realizado en una expansión real de un gas del realizado en una expansión reversible puede demostrarse que es del orden de $\mathscr{U}/\langle u \rangle$. $\langle u \rangle$ es aquí el promedio de las rapideces moleculares y $\mathscr{U}$ es la rapidez del pistón. ¿Qué rapidez de pistón se requiere para que la desviación de la fórmula del trabajo reversible sea de un 10 %?

7.4 ¿Por qué es la entalpía una cantidad útil?

7.5 Para un proceso a presión constante, $\Delta H = Q_p$. ¿Puede deducirse de esto que Q_p es una función de estado? ¿Por qué o por qué no?

7.6 ¿Cuál es la interpretación molecular de la dependencia de la energía termodinámica del volumen?

7.7 ¿Cuál es la conexión entre la ley de Hess y el hecho de que la entalpía sea una función de estado?

7.8 ¿Por qué para un gas ideal C_p es mayor que C_v? Dése una explicación molecular.

7.9 ¿Por qué se requieren las integrales de la capacidad calorífica para cálculos exactos de ΔH?

7.10 El valor de ΔU para la mayoría de las reacciones químicas se encuentra en el intervalo de 200-400 kJ/mol. Con un 10 % de error, ¿hay alguna diferencia entre ΔH y ΔU?

PROBLEMAS

Antes de trabajar con estos problemas, léase la sección 7.17.

7.1 Un mol de un gas ideal se somete a varios cambios de estado. $C_v = 12{,}47$ J/K mol. ¿Cuál será el cambio de temperatura en cada cambio?

a) El sistema cede 512 J de calor, se destruyen 134 J de trabajo.
b) El sistema absorbe 500 J de calor, se producen 500 J de trabajo.
c) No hay transferencia de calor, se destruyen 126 J de trabajo.

7.2 En un cambio de estado dado, se destruyen 44 J de trabajo y la energía interna aumenta en 170 J. Si la temperatura del sistema aumenta en 10 K, ¿cuál es la capacidad calorífica del sistema?

7.3 Tres moles de un gas ideal experimentan una expansión isotérmica contra una presión de oposición constante de 100 kPa desde 20 dm^3 hasta 60 dm^3. Calcúlense Q, W, ΔU y ΔH.

7.4 a) Tres moles de un gas ideal a 27 °C tienen una expansión isotérmica reversible desde 20 dm^3 hasta 60 dm^3. Calcúlense Q, W, ΔU y ΔH.
b) Calcúlense Q, W, ΔU y ΔH si el mismo gas a 27 °C tiene una compresión isotérmica reversible desde 60 dm^3 hasta 20 dm^3.

7.5 Tres moles de un gas ideal experimentan una compresión isotérmica desde 60 l hasta 20 l utilizando una presión constante de 5 atm. Calcúlense Q, W, ΔU y ΔH.

7.6 Desarróllese una ecuación para el trabajo producido en la expansión isotérmica reversible desde $\bar{V}_1$ hasta $\bar{V}_2$ de un gas con la ecuación de estado

$$p\bar{V} = RT + (bRT - a)\left(\frac{1}{\bar{V}}\right).$$

7.7 Un mol de un gas de van der Waals a 300 K tiene una expansión isotérmica reversible desde 20 dm^3 hasta 60 dm^3 ($a = 0{,}556$ m^6 Pa mol^{-2}; $b = 0{,}064$ dm^3/mol). Para el gas de van der Waals, $(\partial U/\partial V)_T = a/\bar{V}^2$. Calcúlense W, Q, ΔU y ΔH para la transformación.

7.8 Un mol de gas ideal está confinado bajo una presión constante $P_{op} = p = 200$ kPa. La temperatura se cambia de 100 °C a 25 °C. $C_v = \frac{3}{2}R$. Calcúlense W, Q, ΔU y ΔH.

7.9 Un mol de un gas ideal, $C_v = 20{,}8$ J/K mol, se trasforma a volumen constante desde 0 °C hasta 75 °C. Calcúlense Q, W, ΔU y ΔH.

7.10 Calcúlense ΔU y ΔH para la trasformación de un mol de un gas ideal desde 27 °C y 1 atm hasta 327 °C y 17 atm. $C_p = 20{,}9 + 0{,}042\ T$ J/K mol.

7.11 Si un gas ideal sufre una expansión reversible politrópica, se cumple la relación $pV^n = C$; C y n son constantes con $n > 1$.

a) Calcúlese W para tal expansión si un mol de gas se expande desde V_1 a V_2 y si $T_1 = 300$ K, $T_2 = 200$ K y $n = 2$.
b) Si $\bar{C}_v = \frac{5}{2}R$, calcúlense Q, ΔU y ΔH.

7.12 A 25 °C, el coeficiente de expansión térmica para el agua es $\alpha = 2{,}07 \times 10^{-4}\ K^{-1}$ y su densidad es 0,9970 g/cm^3. Si se eleva la temperatura de 200 g de agua desde 25 °C hasta 50 °C bajo una presión constante de 101 KPa,

a) calcúlese W,
b) si $\bar{C}_p$/(J/K mol) = 75,30, calcúlense Q, ΔU y ΔH.

7.13 Un mol de un gas ideal experimenta una compresión adiabática en una sola etapa con una presión de oposición constante igual a 1,00 MPa. Inicialmente, el gas se encuentra a 27 °C y 0,100 MPa de presión. La presión final es 1,00 MPa. Calcúlese la temperatura final del gas, Q, W, ΔU y ΔH. Hágase esto para dos casos:

Caso 1. Gas monoatómico, $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$.
Caso 2. Gas diatómico, $\bar{C}_v = \frac{5}{2}R$.

¿Cómo se verían afectadas estas cantidades si en vez de uno se usaran n moles del gas?

7.14 Un mol de un gas ideal a 27 °C y 0,100 MPa se comprime adiabática y reversiblemente hasta una presión final de 1,00 MPa. Calcúlense la temperatura final, Q, W, ΔU y ΔH para los dos casos del problema 7.13.

7.15 Un mol de un gas ideal a 27 °C y 1,00 MPa de presión, se expande adiabáticamente hasta una presión final de 0,100 MPa contra una presión de oposición constante de 0,100 MPa. Calcúlense la temperatura final, Q, W, ΔU y ΔH para los dos casos, $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$ y $\bar{C}_v = \frac{5}{2}R$.

7.16 Un mol de un gas ideal a 27 °C y 1,0 MPa de presión tiene una expansión adiabática reversible hasta una presión de 0,100 MPa. Calcúlense la temperatura final, Q, W, ΔU y ΔH para los dos casos, $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$ y $\bar{C}_v = \frac{5}{2}R$.

7.17 En una expansión adiabática de un mol de un gas ideal desde una temperatura inicial de 25 °C, el trabajo producido es 1200 J. Si $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$, calcúlense la temperatura final, Q, W, ΔU y ΔH.

7.18 Si un mol de un gas ideal $\bar{C}_v = \frac{5}{2}R$ se expande adiabáticamente hasta que la temperatura disminuye de 20 °C a 10 °C, calcúlense Q, W, ΔU y ΔH.

7.19 Una rueda de automóvil contiene aire a una presión total de 320 kPa y 20 °C. Se retira la válvula y se permite que el aire se expanda adiabáticamente contra una presión externa constante de 100 kPa hasta que la presión dentro y fuera de la rueda es la misma. La capacidad calorífica molar del aire es $\bar{C}_v = \frac{5}{2}R$. El aire puede considerarse como un gas ideal. Calcúlense la temperatura final del gas en la rueda, Q, W, ΔU y ΔH por mol de gas en la rueda.

7.20 Un recipiente a 21,0 °C contiene un gas ideal a una presión de 126,4 kPa. Se quita el tapón de goma que cierra el recipiente y el gas se expande adiabáticamente contra la presión atmosférica constante, 101,9 kPa. Como es evidente, sale cierta cantidad de gas del recipiente. Cuando la presión en el recipiente es de 101,9 kPa, se pone de nuevo rápidamente el tapón. El gas, que se enfrió en la expansión adiabática, se calienta poco a poco hasta que su temperatura es otra vez 21,0 °C. ¿Cuál es la presión final en el recipiente?

a) Si el gas es monoatómico, $C_v/R = \frac{3}{2}$.
b) Si el gas es diatómico, $\bar{C}_v/R = \frac{5}{2}$.

7.21 El método descrito en el problema 7.20 es el de Clément-Désormes para determinar γ, la razón de las capacidades caloríficas. En un experimento, un gas se sometió inicialmente a una presión

$p_1 = 151{,}2$ kPa. La presión ambiente, $p_2 = 100{,}8$ kPa, y la presión final después de haberse establecido el equilibrio térmico es $p_3 = 116{,}3$ kPa. Calcúlese γ para este gas. Supóngase al gas ideal.

7.22 Cuando un mol de un gas ideal, $\bar{C}_v = \frac{5}{2}R$ se comprime adiabáticamente, la temperatura se eleva desde 20 °C hasta 50 °C. Calcúlense Q, W, ΔU y ΔH.

7.23 Un mol de gas ideal con $\bar{C}_v = \frac{5}{2}R$, inicialmente a 25 °C y 100 kPa, se comprime adiabáticamente contra una presión constante igual a la presión final hasta que la temperatura del gas asciende a 325 °C. Calcúlense la presión final, Q, W, ΔU y ΔH para esta transformación.

7.24 Un mol de un gas ideal, $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$, inicialmente a 20 °C y 1,0 MPa de presión, sufre una transformación en dos etapas. Para cada etapa y para el cambio total, calcúlense Q, W, ΔU y ΔH.

a) Etapa I: Expansión isotérmica reversible hasta dos veces el volumen inicial.
b) Etapa II: Empezando en el estado final de la etapa I y manteniendo el volumen constante, se eleva la temperatura a 80 °C.

7.25 Un mol de un gas ideal, $\bar{C}_v = \frac{5}{2}R$, se somete a dos cambios de estado sucesivos.

a) Desde 25 °C y 100 kPa de presión, el gas se expande isotérmicamente contra una presión constante de 20 kPa hasta dos veces su volumen inicial.
b) Después de sufrir el cambio en a), el gas se enfría a volumen constante desde 25 °C hasta −25 °C.

Calcúlense Q, W, ΔU y ΔH para los cambios en a) y b) y para el cambio total a) + b).

7.26 a) Un gas ideal sufre una expansión en una sola etapa contra una presión de oposición constante desde T, p_1, V_1 a T, p_2, V_2. ¿Cuál es la masa más grande M que puede levantarse una distancia h en esta expansión?
b) El sistema de a) regresa a su estado inicial por medio de una compresión en una sola etapa. ¿Cuál es la masa M' más pequeña que debe descender la altura h para restablecer las condiciones del sistema?
c) ¿Cuál es la masa neta que ha bajado la altura h en la transformación cíclica en a) y b)?
d) Si $h = 10$ cm, $p_1 = 1{,}0$ MPa, $p_2 = 0{,}50$ MPa, $T = 300$ K y $n = 1$ mol, calcúlense los valores de las masas de a), b) y c).

7.27 Un mol de un gas ideal se expande desde T, p_1, V_1 hasta T, p_2, V_2 en dos etapas:

	Presión de oposición	Cambio de volumen
Primera etapa	P' (constante)	V_1 a V'
Segunda etapa	p_2 (constante)	V' a V_2

Especificamos que el punto P', V' se encuentra sobre la isoterma a la temperatura T.

a) Formúlese la expresión para el trabajo producido en esta expansión en función de T, p_1, p_2 y P'.
b) ¿Para qué valor de P' tiene el trabajo en esta expansión en dos etapas su valor máximo?
c) ¿Cuál es el valor máximo de trabajo producido?

7.28 La capacidad calorífica del óxido de plomo sólido, PbO, está dada por:

$$\bar{C}_p/(\text{J/K mol}) = 44{,}35 + 1{,}67 \times 10^{-3}\, T.$$

Calcúlese el cambio de entalpía del PbO si se enfría a presión constante desde 500 K hasta 300 K.

7.29 Con el valor del $\bar{C}_p$ dado en la tabla 7.1 para el oxígeno, calcúlense Q, W, ΔU y ΔH por mol de oxígeno para los cambios de estado:

a) p = constante, 100 °C a 300 °C,
b) V = constante, 100 °C a 300 °C.

7.30 El coeficiente de Joule-Thomson para un gas de van der Waals está dado por $\mu_{JT} = [(2a/RT) - b]/\bar{C}_p$. Calcúlese el valor de ΔH para la compresión isotérmica, a 300 K, de un mol de nitrógeno desde 1 atm a 500 atm: $a = 0{,}136$ m^6 Pa mol^{-2}, $b = 0{,}0391$ dm^3/mol.

7.31 El punto de ebullición del nitrógeno es $-196\,^\circ$C y su $\bar{C}_p = \frac{7}{2}R$. Las constantes de van der Waals y μ_{JT} se proporcionan en el problema 7.30. ¿Cuál debe ser la presión inicial si en la expansión en una etapa de Joule-Thomson el nitrógeno debe experimentar una caída de temperatura desde 25 °C hasta la temperatura de ebullición? (La presión final debe ser 1 atm.)

7.32 Repítase el cálculo del problema 7.31 para el amoniaco: punto de ebullición $= -34\,^\circ$C, $\bar{C}_p = 35{,}6$ J/K mol, $a = 0{,}423$ m^6 Pa/mol^2, $b = 0{,}037$ dm^3/mol.

7.33 Puede demostrarse que para un gas de van der Waals $(\partial U/\partial V)_T = a/\bar{V}^2$. Un mol de un gas de van der Waals tiene una expansión adiabática reversible desde 20,0 dm^3 hasta 60,0 dm^3; $C_v = 4{,}79R$; $a = 0{,}556$ m^6 Pa mol^{-2}, $b = 64 \times 10^{-6}$ m^3/mol. Calcúlense Q, W, ΔU y ΔH.

7.34 Si un mol de un gas de van der Waals, para el cual puede demostrarse que $(\partial U/\partial V)_T = a/\bar{V}^2$, se expande isotérmicamente desde un volumen igual a b, el volumen del líquido, a un volumen de 20,0 l, calcúlese el ΔU para la transformación: $a = 0{,}136$ m^6 Pa mol^{-2}, $b = 0{,}0391$ dm^3/mol.

7.35 A partir de los datos de la tabla A-V, calcúlense los valores de ΔH°_{298} para las reacciones siguientes:

a) $2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$.
b) $H_2S(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) + SO_2(g)$.
c) $TiO_2(s) + 2Cl_2(g) \rightarrow TiCl_4(l) + O_2(g)$.
d) $C(\text{grafito}) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$.
e) $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l)$.
f) $Fe_2O_3(s) + 2Al(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$.
g) $NaOH(s) + HCl(g) \rightarrow NaCl(s) + H_2O(l)$.
h) $CaC_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$.
i) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$.

7.36 Suponiendo que los gases son ideales, calcúlese ΔU°_{298} para cada una de las reacciones del problema 7.35.

7.37 A 25 °C y 1 atm de presión, se tienen los datos:

Sustancia	$H_2(g)$	C(grafito)	$C_6H_6(l)$	$C_2H_2(g)$,
$\Delta H^\circ_{\text{combustión}}$/(kJ/mol)	$-285{,}83$	$-393{,}51$	$-3267{,}62$	$-1299{,}58$.

a) Calcúlese el ΔH° de formación del benceno líquido.
b) Calcúlese ΔH° para la reacción $3C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$.

7.38 Para las siguientes reacciones a 25 °C

		ΔH°/(kJ/mol)
$CaC_2(s) + 2H_2O(l)$	$\longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$,	$-127{,}9$;
$Ca(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$	$\longrightarrow CaO(s)$,	$-635{,}1$;
$CaO(s) + H_2O(l)$	$\longrightarrow Ca(OH)_2(s)$,	$-65{,}2$.

El calor de combustión del grafito es $-393{,}51$ kJ/mol, y el del $C_2H_2(g)$, $-1299{,}58$ kJ/mol. Calcúlese el calor de formación del $CaC_2(s)$ a 25 °C:

7.39 Una muestra de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, que pesa 0,1265 g se quema en un calorímetro de bomba. Acabada la reacción, se encuentra que para producir eléctricamente un incremento de temperatura igual hay que consumir 2082,3 J.

a) Calcúlese el calor de combustión de la sacarosa.

b) A partir del calor de combustión y los datos apropiados de la tabla A-V, calcúlese el calor de formación de la sacarosa.
c) Si el incremento de temperatura en el experimento es 1,743 °C, ¿cuál es la capacidad calorífica del calorímetro y su contenido?

7.40 Si se queman completamente 3,0539 g de alcohol etílico líquido, C_2H_5OH, a 25 °C en un calorímetro de bomba, el calor desprendido es 90,447 kJ.

a) Calcúlese el ΔH° molar de combustión para el alcohol etílico a 25 °C.
b) Si el ΔH°_f del $CO_2(g)$ y del $H_2O(l)$ son $-393,51$ kJ/mol y $-285,83$ kJ/mol, respectivamente, calcúlese el ΔH°_f del alcohol etílico.

7.41 A partir de los datos a 25 °C:

$$\begin{aligned}
Fe_2O_3(s) + 3C(\text{grafito}) &\longrightarrow 2Fe(s) + 3CO(g), & \Delta H^\circ &= 492,6\ \text{kJ/mol};\\
FeO(s) + C(\text{grafito}) &\longrightarrow Fe(s) + CO(g), & \Delta H^\circ &= 155,8\ \text{kJ/mol};\\
C(\text{grafito}) + O_2(g)) &\longrightarrow CO_2(g), & \Delta H^\circ &= -393,51\ \text{kJ/mol};\\
CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) &\longrightarrow CO_2(g), & \Delta H^\circ &= -282,98\ \text{kJ/mol}.
\end{aligned}$$

Calcúlense los calores estándar de formación del FeO(s) y del $Fe_2O_3(s)$.

7.42 A partir de los datos a 25 °C:

$$\begin{aligned}
O_2(g) &\longrightarrow 2O(g), & \Delta H^\circ &= 498,34\ \text{kJ/mol};\\
Fe(s) &\longrightarrow Fe(g), & \Delta H^\circ &= 416,3\ \text{kJ/mol}.
\end{aligned}$$

y $\Delta H^\circ_f(FeO, s) = -272$ kJ/mol.

a) Calcúlese ΔH° a 25 °C para la reacción

$$Fe(g) + O(g) \longrightarrow FeO(s).$$

b) Suponiendo que los gases son ideales, calcúlese ΔU° para esta reacción (el negativo de esta cantidad, +933 kJ/mol, es la energía cohesiva del cristal).

7.43 Los siguientes datos son las entalpías de formación a 25 °C:

Compuesto	$SO_2(g)$	$H_2O(l)$
ΔH°_f/(kJ/mol)	$-296,81$	$-285,83$

Para las reacciones a 25 °C:

$$\begin{aligned}
2H_2S(g) + Fe(s) &\longrightarrow FeS_2(s) + 2H_2(g), & \Delta H^\circ &= -137,0\ \text{kJ/mol};\\
H_2S(g) + \tfrac{3}{2}O_2(g) &\longrightarrow H_2O(l) + SO_2(g) & \Delta H^\circ &= -562,0\ \text{kJ/mol}.
\end{aligned}$$

Calcúlense los calores de formación del $H_2S(g)$ y del $FeS_2(s)$.

7.44 A 25 °C:

Sustancia	Fe(s)	$FeS_2(s)$	$Fe_2O_3(s)$	S(rómbico)	$SO_2(g)$
ΔH°_f/(kJ/mol)			$-824,2$		$-296,81$
$\bar{C}_p/R$	3,02	7,48		2,72	

Para la reacción:

$$2FeS_2(s) + \tfrac{11}{2}O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s) + 4SO_2(g), \qquad \Delta H^\circ = -1655\ \text{kJ/mol}.$$

Calcúlese el ΔH°_f del $FeS_2(s)$ a 300 °C.

7.45 a) A partir de los datos de la tabla A-V, calcúlese el calor de vaporización del agua a 25 °C.
b) Calcúlese el trabajo producido en la vaporización de un mol de agua a 25 °C con una presión constante de 1 atm.

c) Calcúlese el ΔU de vaporización del agua a 25 °C.
d) Los valores de C_p/(J/K mol) son: vapor de agua, 33,577, y agua líquida, 75,291. Calcúlese el calor de vaporización a 100 °C.

7.46 A partir de los datos a 1000 K:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g), \qquad \Delta H^\circ = -123{,}77 \text{ kJ/mol};$$

Sustancia	N_2	H_2	NH_3
$\bar{C}_p/R$	3,502	3,466	4,217

Calcúlese el calor de formación de NH_3 a 300 K.

7.47 Para la reacción:

$$C(\text{grafito}) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g), \qquad \Delta H^\circ_{298} = 131{,}28 \text{ kJ/mol}.$$

Los valores de $\bar{C}_p$/(J/K mol) son: grafito, 8,53; $H_2O(g)$, 33,58; $CO(g)$, 29,12 y $H_2(g)$, 28,82. Calcúlense los valores de ΔH° a 125 °C.

7.48 A partir de los datos en las tablas A-V y 7.1 calcúlese el ΔH°_{1000} para la reacción

$$2C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g).$$

7.49 A partir de los valores de $\bar{C}_p$ dados en la tabla 7.1 y de los datos:

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Br_2(l) \longrightarrow HBr(g), \qquad \Delta H^\circ_{298} = -36{,}38 \text{ kJ/mol};$$

$$Br_2(l) \longrightarrow Br_2(g), \qquad \Delta H^\circ_{298} = 30{,}91 \text{ kJ/mol}.$$

Calcúlese el ΔH°_{1000} para la reacción:

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Br_2(g) \longrightarrow HBr(g).$$

7.50 Empleando los datos del apéndice V y la tabla 7.1, calcúlense ΔH°_{298} y ΔH°_{1000} para la reacción:

$$C_2H_2(g) + \tfrac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + H_2O(g).$$

7.51 Partiendo de los datos siguientes:

$$CH_3COOH(l) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l), \qquad \Delta H^\circ_{298} = -871{,}5 \text{ kJ/mol};$$

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g), \qquad \Delta H^\circ_{373.15} = 40{,}656 \text{ kJ/mol};$$

$$CH_3COOH(l) \longrightarrow CH_3COOH(g), \qquad \Delta H^\circ_{391.4} = 24{,}4 \text{ kJ/mol}.$$

Sustancia	$CH_3COOH(l)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$
$\bar{C}_p/R$	14,9	3,53	4,46	9,055	4,038

Calcúlese $\Delta H^\circ_{391.4}$ para la reacción:

$$CH_3COOH(g) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g).$$

7.52 Dados los siguientes datos a 25 °C:

Compuesto	$TiO_2(s)$	$Cl_2(g)$	C(grafito)	$CO(g)$	$TiCl_4(l)$
ΔH°_f/(kJ/mol)	−945			−110,5	
$\bar{C}^\circ_p$/(J/K mol)	55,06	33,91	8,53	29,12	145,2

Para la reacción:

$$TiO_2(s) + 2C(\text{grafito}) + 2Cl_2(g) \longrightarrow 2CO(g) + TiCl_4(l), \qquad \Delta H^\circ_{298} = -80 \text{ kJ/mol}.$$

a) Calcúlese ΔH° para esta reacción a 135,8 °C, el punto de ebullición del $TiCl_4$.
b) Calcúlese ΔH°_f para $TiCl_4(l)$ a 25 °C.

7.53 A partir de los calores de solución a 25 °C:

$$\begin{aligned} HCl(g) + 100\,Aq &\longrightarrow HCl \cdot 100\,Aq, & \Delta H^\circ &= -73{,}61\ kJ/mol; \\ NaOH(s) + 100\,Aq &\longrightarrow NaOH \cdot 100\,Aq, & \Delta H^\circ &= -44{,}04\ kJ/mol; \\ NaCl(s) + 200\,Aq &\longrightarrow NaCl \cdot 200\,Aq, & \Delta H^\circ &= +\ 4{,}23\ kJ/mol; \end{aligned}$$

y de los calores de formación de HCl(g), NaOH(s), NaCl(s) y $H_2O(l)$ de la tabla A-V, calcular ΔH° para la reacción

$$HCl \cdot 100\,Aq + NaOH \cdot 100\,Aq \longrightarrow NaCl \cdot 200\,Aq + H_2O(l).$$

7.54 A partir de los calores de formación a 25 °C:

Solución	$H_2SO_4 \cdot 600\,Aq$	$KOH \cdot 200\,Aq$	$KHSO_4 \cdot 800\,Aq$	$K_2SO_4 \cdot 1000\,Aq$
ΔH°/(kJ/mol)	−890,98	−481,74	−1148,8	−1412,98

calcúlese ΔH° para las reacciones

$$H_2SO_4 \cdot 600\,Aq + KOH \cdot 200\,Aq \longrightarrow KHSO_4 \cdot 800\,Aq + H_2O(l).$$
$$KHSO_4 \cdot 800\,Aq + KOH \cdot 200\,Aq \longrightarrow K_2SO_4 \cdot 1000\,Aq + H_2O(l).$$

Utilícese la tabla A-V para el calor de formación del $H_2O(l)$.

7.55 A partir de los calores de formación a 25 °C:

Solución	ΔH°/(kJ/mol)	Solución	ΔH°/(kJ/mol)
$H_2SO_4(l)$	−813,99	$H_2SO_4 \cdot 10\,Aq$	−880,53
$H_2SO_4 \cdot 1\,Aq$	−841,79	$H_2SO_4 \cdot 20\,Aq$	−884,92
$H_2SO_4 \cdot 2\,Aq$	−855,44	$H_2SO_4 \cdot 100\,Aq$	−887,64
$H_2SO_4 \cdot 4\,Aq$	−867,88	$H_2SO_4 \cdot \infty\,Aq$	−909,27

Calcúlese el calor de solución del ácido sulfúrico para las diversas soluciones, y grafíquese ΔH_s contra la fracción mol de agua en cada solución.

7.56 A partir de los datos a 25 °C:

$$\begin{aligned} \tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) &\longrightarrow OH(g), & \Delta H^\circ &= \ 38{,}95\ kJ/mol; \\ H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) &\longrightarrow H_2O(g), & \Delta H^\circ &= -241{,}814\ kJ/mol; \\ H_2(g) &\longrightarrow 2H(g), & \Delta H^\circ &= \ 435{,}994\ kJ/mol; \\ O_2(g) &\longrightarrow 2O(g), & \Delta H^\circ &= \ 498{,}34\ kJ/mol. \end{aligned}$$

Calcúlense los ΔH° para

a) $OH(g) \rightarrow H(g) + O(g)$,
b) $H_2O(g) \rightarrow 2H(g) + O(g)$,
c) $H_2O(g) \rightarrow H(g) + OH(g)$.
d) Suponiendo que los gases son ideales, calcúlense los valores de ΔU° para las reacciones a), b) y c).

Nota: El cambio de energía para a) se llama energía de enlace del radical OH, un medio del cambio de energía en b) es la energía de enlace promedio del OH en H_2O. El cambio de energía para c) es la energía de disociación del enlace OH en H_2O.

7.57 A partir de los datos de la tabla A-V y los calores de formación a 25 °C de los compuestos gaseosos:

Compuesto	SiF_4	$SiCl_4$	CF_4	NF_3	OF_2	HF
ΔH_f°/(kJ/mol)	−1614,9	−657,0	−925	−125	−22	−271

calcúlense las energías de enlace sencillas: Si—F, Si—Cl, C—F, N—F, O—F, H F.

7.58 A partir de los datos de la tabla A-V, calcúlese la entalpía de enlace del

a) enlace C—H en CH_4,
b) enlace sencillo C—C en C_2H_6,
c) doble enlace C=C en C_2H_4,
d) triple enlace C≡C en C_2H_2.

7.59 Usando los datos de la tabla A-V, calcúlese la entalpía de enlace promedio del enlace O—O en ozono.

7.60 La temperatura de llama adiabática es la temperatura final alcanzada por el sistema si se quema adiabáticamente un mol de sustancia bajo las condiciones especificadas. Usando los valores de $\bar{C}_p$ derivados de los $\bar{C}_v$ de la tabla 4.3 y los datos de la tabla A-V, calcúlese la temperatura de llama adiabática del hidrógeno quemado en presencia de a) oxígeno, b) aire. c) Supóngase que para el vapor de agua, $\bar{C}_p/R = 4{,}0 + f(\theta_1/T) + f(\theta_2/T) + f(\theta_3/T)$, donde $f(\theta/T)$ es la función de Einstein [(Ec. 4.88)], y los valores de θ_1, θ_2, θ_3 se encuentran en la tabla 4.4. Calcúlese la temperatura de llama adiabática en oxígeno utilizando esta expresión para el $\bar{C}_p$ y compárese este resultado con a).

7.61 El calor de combustión del glicógeno es de unos 476 kJ/mol de carbono. Supóngase que la tasa promedio de pérdida de calor de un hombre adulto es 150 W. En el supuesto de que todo esto procede de la oxidación del glicógeno, ¿cuántas unidades de glicógeno (1 mol de carbón por unidad) deben oxidarse por día para satisfacer esta pérdida de calor?

7.62 Considérese un aula de aproximadamente 5 m × 10 m × 3 m. En principio, $t = 20\,^\circ$C y $p = 1$ atm. Hay 50 personas en el aula, cada una cediendo energía al salón a una tasa promedio de 150 W. Supóngase que las paredes, el techo, el piso y los muebles son aislantes perfectos y no absorben calor. ¿Cuánto durará el examen de fisicoquímica si el profesor ha aceptado el disparate de terminarlo cuando la temperatura del aire en el salón alcance la temperatura del cuerpo, 37 °C? Para el aire, $\bar{C}_p = \frac{7}{2}R$. La pérdida de aire hacia el exterior con el aumento de temperatura puede despreciarse.

7.63 Estímese el cambio de entalpía para agua líquida, $\bar{V} = 18{,}0$ cm^3/mol, si la presión se aumenta en 10 atm a temperatura constante. Compárese esto con el cambio de entalpía producido por un aumento de temperatura de 10 °C a presión constante, $\bar{C}_p = 75{,}3$ J/K mol.

7.64 Calcúlese la temperatura final del sistema si se agregan 20 g de hielo a −5 °C a 100 g de agua líquida a 21 °C en un frasco Dewar (un frasco aislado); para la transformación $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$; $\Delta H^\circ = 6009$ J/mol.

$$\bar{C}_p(H_2O, s)/(J/K\ mol) = 37{,}7, \qquad \bar{C}_p(H_2O, l)/(J/K\ mol) = 75{,}3.$$

7.65 A partir del principio de equipartición y la primera ley, calcúlese γ para un gas ideal que es a) monoatómico, b) diatómico, y c) triatómico no lineal; d) compárense los valores predichos por el principio de equipartición con los valores de la tabla 4.3 para a) Ar, b) N_2 e I_2 y c) H_2O. e) ¿Cuál es valor límite de γ, suponiendo equipartición, a medida que el número de átomos en la molécula se hace muy grande?

7.66 Utilizando la ecuación (7.45) y la ley de Joule, muéstrese que para el gas ideal $(\partial H/\partial p)_T = 0$.

7.67 A partir de la ley del gas ideal y la ecuación (7.57), obténganse las ecuaciones (7.58) y (7.59).

7.68 Aplicando la ecuación (7.44) a una transformación a volumen constante, muéstrese que

$$C_p - C_v = [V - (\partial H/\partial p)_T](\partial p/\partial T)_v.$$

8

Introducción a la segunda ley de la termodinámica

8.1 ASPECTOS GENERALES

En el capítulo 6 mencionamos el hecho de que todos los cambios reales tienen una dirección que consideramos natural. La transformación en el sentido opuesto no sería natural; sería irreal. En la naturaleza, los ríos corren de las montañas hacia el mar, nunca en el sentido opuesto. Un árbol florece, da frutos y luego cambia sus hojas. Pensar en las hojas secas levantándose, uniéndose por sí mismas al árbol y después convirtiéndose en brotes, resulta grotesco. Una barra metálica aislada, inicialmente caliente en un extremo y fría en el otro, alcanza una temperatura uniforme; tal barra metálica, a una temperatura inicial uniforme, nunca pasará a un estado en el que uno de sus extremos esté caliente y el otro frío en forma espontánea.

Sin embargo, la primera ley de la termodinámica no dice nada sobre esta preferencia de una dirección por la contraria. Sólo exige que la energía del universo permanezca igual antes y después del proceso. En los cambios descritos, la energía del universo no se altera en absoluto; la primera ley se cumple, cualquiera que sea la dirección de la transformación.

Sería útil que un sistema tuviera una o más propiedades que cambiaran siempre en una dirección cuando el sistema experimentara una transformación natural, y cambiara en la opuesta si imaginamos que el sistema experimenta una «transformación no natural». Afortunadamente, existe un sistema con tal propiedad, la entropía, así como con otras que se desprenden de ésta. Para preparar una base de la definición matemática de la entropía, nos ocuparemos primero del estudio de las características de las transformaciones cíclicas. Una vez hecho esto, regresaremos a los sistemas químicos y a las implicaciones químicas de la segunda ley.

8.2 CICLO DE CARNOT

En 1824, un ingeniero francés, Sadi Carnot, investigaba los principios que regían la transformación de energía térmica, «calor», en energía mecánica, «trabajo». Sus estudios se basaban en una transformación cíclica de un sistema conocido en la actualidad como ciclo de Carnot. Este ciclo se compone de cuatro etapas reversibles y, en consecuencia, es

un ciclo reversible. Un sistema es sometido consecutivamente a los siguientes cambios *reversibles* de estado:

Etapa 1. Expansión isotérmica. *Etapa 2.* Expansión adiabática.
Etapa 3. Compresión isotérmica. *Etapa 4.* Compresión adiabática.

Como la masa del sistema es fija, el estado puede describirse mediante dos cualesquiera de las variables T, p, V. Un sistema de este tipo que sólo produce efectos de calor y de trabajo en el medio ambiente se denomina *máquina térmica.* Una *reserva de calor* es un sistema que tiene la misma temperatura en todos sus puntos; esta temperatura no se ve afectada por una transferencia de cantidad cualquiera dada de calor hacia la reserva o de la reserva hacia los alrededores.

Imaginemos que el material de que está compuesto el sistema, la sustancia «de trabajo», está encerrado en un cilindro provisto de un pistón. En la etapa 1, el cilindro se sumerge en una reserva de calor a la temperatura T_1 y se expande isotérmicamente desde el volumen inicial V_1 hasta un volumen V_2. A continuación el cilindro se retira de la reserva, se le aísla y en la etapa 2 se expande adiabáticamente de V_2 a V_3. En esta etapa la temperatura disminuye del valor T_1 al valor T_2. Se elimina el aislamiento del sistema y el cilindro se coloca en una reserva de calor a T_2. En la etapa 3 el sistema se comprime isotérmicamente desde V_3 hasta V_4. El cilindro se retira de la reserva y se aísla de nuevo. En la etapa 4, el sistema se comprime adiabáticamente desde V_4 hasta V_1, el volumen original. En esta compresión adiabática, la temperatura aumenta de T_2 a T_1, la temperatura inicial. Por tanto, como debe ocurrir en un ciclo, el sistema recupera su estado inicial.

En la tabla 8.1 se describen los estados inicial y final, así como la aplicación de la primera ley a cada etapa del ciclo de Carnot. Para el ciclo, $\Delta U = 0 = Q_{ci} - W_{ci}$, o bien

$$W_{ci} = Q_{ci}. \tag{8.1}$$

Sumando las formulaciones de la primera ley para las cuatro etapas, tenemos

$$W_{ci} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4, \tag{8.2}$$

$$Q_{ci} = Q_1 + Q_2. \tag{8.3}$$

Combinando las ecuaciones (8.1) y (8.3), tenemos

$$W_{ci} = Q_1 + Q_2. \tag{8.4}$$

(Obsérvese que los subíndices de las Q se han escogido en correspondencia con los de las T.) Si W_{ci} es positivo, se ha producido trabajo a expensas de la energía térmica del entorno. En el ciclo, el sistema no ha sufrido ningún cambio neto.

Tabla 8.1

Etapa	Estado inicial	Estado final	Primera ley
1	T_1, p_1, V_1	T_1, p_2, V_2	$\Delta U_1 = Q_1 - W_1$
2	T_1, p_2, V_2	T_2, p_3, V_3	$\Delta U_2 = -W_2$
3	T_2, p_3, V_3	T_2, p_4, V_4	$\Delta U_3 = Q_2 - W_3$
4	T_2, p_4, V_4	T_1, p_1, V_1	$\Delta U_4 = -W_4$

8.3 SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA

Lo importante acerca de la ecuación (8.4) es que W_{ci} es la suma de dos términos, cada uno asociado con una temperatura *diferente*. Podríamos imaginar un proceso cíclico complicado que incluya varias reservas de calor a diferentes temperaturas; en este caso,

$$W_{ci} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + \cdots,$$

donde Q_1 es el calor extraído de la reserva a T_1, Q_2 es el calor extraído de la reserva a T_2, etc. Algunos de los valores de Q serán positivos y otros negativos. El trabajo neto en el ciclo es la suma algebraica de todos los valores de Q.

Es posible idear un proceso cíclico para el cual W_{ci} sea positivo, esto es, que después del ciclo, las masas en el entorno se encuentren a una altura mayor. Ello puede lograrse en forma complicada utilizando reservas a varias temperaturas diferentes o usando solamente dos reservas a diferente temperaturas, como en el ciclo de Carnot. Sin embargo, la experiencia ha mostrado que no es posible construir tal máquina utilizando sólo una reserva de calor (compárese con la Sec. 7.6). Por tanto, si

$$W_{ci} = Q_1,$$

donde Q_1 es el calor extraído de una sola reserva de calor a una temperatura uniforme, entonces W_{ci} debe ser negativo o, en el mejor de los casos, cero, esto es,

$$W_{ci} \leqslant 0.$$

Esta experiencia está contenida en la segunda ley de la termodinámica. *No es posible para un sistema que opera en un ciclo conectado a una sola reserva de calor producir una cantidad positiva de trabajo sobre el entorno.* Este enunciado es equivalente al que propuso Kelvin alrededor de 1850.

8.4 CARACTERISTICAS DE UN CICLO REVERSIBLE

De acuerdo con la segunda ley, el proceso cíclico más simple capaz de producir una cantidad positiva de trabajo sobre el entorno debe involucrar al menos dos reservas de calor a diferentes temperaturas. La máquina de Carnot opera en un ciclo como éste y debido a su simplicidad se ha convertido en el prototipo de las máquinas térmicas cíclicas. Una propiedad importante del ciclo de Carnot es que es reversible. La reversibilidad requiere que en una transformación cíclica, después de que el ciclo completo se ha realizado una vez en una dirección y otra en dirección opuesta, el entorno restablezca sus condiciones originales. Esto significa que las reservas y las masas deben regresar a su condición inicial, lo que se alcanza sólo si al operar el ciclo en sentido inverso se invierten los signos de W y del Q_1 y Q_2, en forma individual. Las magnitudes de W y de los valores individuales de Q no cambian si la máquina térmica se opera en sentido inverso; sólo cambian los signos. Por tanto, para una máquina reversible tenemos:

Ciclo directo:	$W_{ci}, \quad Q_1, \quad Q_2,$	$W_{ci} = Q_1 + Q_2;$
Ciclo inverso:	$-W_{ci}, -Q_1, -Q_2,$	$-W_{ci} = -Q_1 + (-Q_2).$

8.5 MAQUINA DE MOVIMIENTO PERPETUO DE SEGUNDA CLASE

La máquina de Carnot con sus dos reservas de calor suele representarse como en la figura 8.1. El trabajo W producido en el entorno por la máquina reversible E_r, se indica con una flecha dirigida hacia afuera del sistema. Las cantidades de calor Q_1 y Q_2 transferidas desde las reservas se indican por flechas dirigidas hacia el sistema. En todo el análisis posterior tomamos T_1 como la temperatura más alta.

Una consecuencia inmediata de la segunda ley es que Q_1 y Q_2 no pueden tener el mismo signo algebraico. Para probarlo, hacemos la suposición contraria. Supongamos que Q_1 y Q_2 son positivos; entonces W, que es la suma de Q_1 y Q_2, es también positivo. Si Q_2 es positivo, entonces fluye calor de la reserva a T_2, como indica la flecha en la figura 8.1. Supongamos que restituimos esta cantidad de calor Q_2 a la reserva a T_2 conectando a las dos reservas con una barra metálica, de forma que el calor puede fluir directamente de la reserva a alta temperatura a la de baja temperatura (Fig. 8.2). Si la barra tiene la forma y tamaño adecuados, puede lograrse que en el tiempo necesario para que la máquina realice un ciclo en el que extraiga Q_2 de la reserva, fluya una cantidad igual de Q_2 a través de la barra. Por tanto, después de haberse realizado el ciclo, la reserva a T_2 recupera su estado inicial; así la máquina y la reserva a T_2 forman una máquina cíclica compuesta, enmarcada en la figura 8.2. Esta máquina cíclica compuesta se conecta a una sola reserva de calor a T_1 y produce una cantidad positiva de trabajo. La segunda ley asegura que tal máquina es imposible. Nuestra suposición de que Q_1 y Q_2 son positivos ha conducido a una contradicción de la segunda ley. Si suponemos que Q_1 y Q_2 son ambos negativos, entonces W es negativo. Invertimos la máquina; entonces Q_1, Q_2 y W son positivos, y la prueba se realiza como antes. Concluimos que Q_1 y Q_2 deben diferir en signo, pues de otra manera podríamos construir esta máquina imposible.

Imaginemos que instalamos la máquina imposible mostrada en la figura 8.2 en la sala de estar. La habitación puede servir como reserva de calor. Ponemos la máquina a funcionar (obsérvese que no tenemos que enchufarla). La máquina extrae calor de la habitación y produce trabajo mecánico. Cualquier persona un poco ahorrativa utilizaría este trabajo para hacer funcionar un generador eléctrico. Al mismo tiempo que avisaríamos

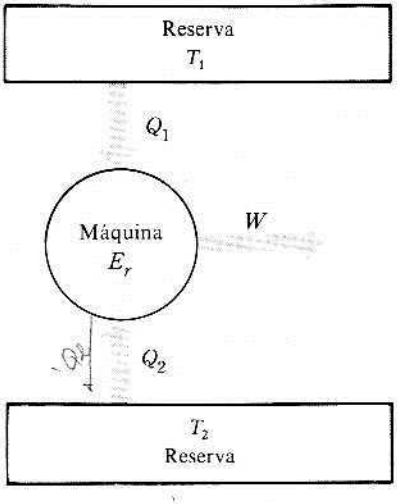


Fig. 8.1 Representación esquemática de una máquina de Carnot.

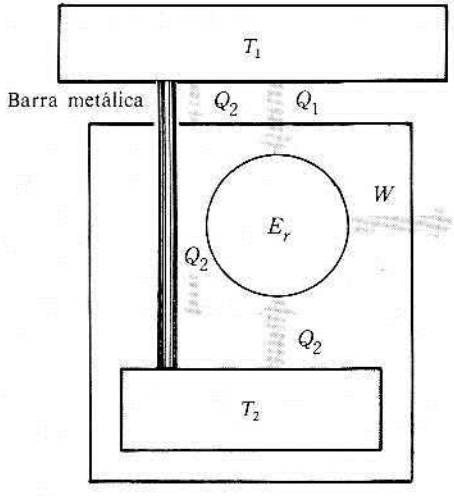


Fig. 8.2 Máquina imposible.

felices a la compañía eléctrica de que ya no necesitamos sus servicios, notaríamos que la habitación se está enfriando. ¡Aire acondicionado! Muy agradable en verano, pero una verdadera molestia en invierno. En el invierno podríamos poner a la máquina fuera de la casa. El calor se extrae entonces de la atmósfera; la máquina funcionaría largo tiempo antes de que la atmósfera se enfriara un grado; mientras tanto, no estamos pagando la cuenta de energía eléctrica. Lo bueno de esta máquina es que, por supuesto, la atmósfera no se enfriará de forma permanente, ya que a medida que utilizamos la energía eléctrica almacenada, ésta es devuelta al universo principalmente en forma de «calor». Desafortunadamente, esta máquina no se encuentra disponible en el mercado. La realidad es que la experiencia ha demostrado que no es posible construir tal máquina. Esta es una máquina de movimiento perpetuo de segunda clase.

8.6 LA EFICIENCIA DE LAS MAQUINAS TERMICAS

La experiencia muestra que si una máquina opera entre dos reservas de temperatura de manera que se produzca una cantidad de trabajo positiva, entonces Q_1, el calor extraído de la reserva a alta temperatura, es positivo, y Q_2, el calor extraído de la reserva a baja temperatura, es negativo. El valor negativo de Q_2 significa que el calor fluye a la reserva de baja temperatura. Al producir trabajo, la máquina extrae una cantidad de calor Q_1 de la reserva de alta temperatura y cede una cantidad $-Q_2$ de calor a la reserva de baja temperatura. La flecha entre la reserva a T_2 y la máquina en las figuras 8.1 y 8.2 parece engañosa. Sin embargo, conservaremos la dirección de la flecha y recordaremos que en todos los casos una de las Q es negativa. Esto conserva nuestra convención original para el signo de Q: es positivo cuando fluye desde el entorno, y los signos se establecerán sin necesidad de nuestra intervención.

La eficiencia, ϵ, de una máquina térmica se define como la razón entre el trabajo producido y la cantidad de calor extraído de la reserva de alta temperatura:

$$\epsilon, \equiv \frac{W}{Q_1}. \tag{8.5}$$

Pero como $W = Q_1 + Q_2$,

$$= 1 + \frac{Q_2}{Q_1}. \tag{8.6}$$

Como Q_1 y Q_2 difieren en signo, el segundo término de la ecuación (8.6) es negativo, en consecuencia, la eficiencia será menor que la unidad. La eficiencia es la fracción de calor transferida desde la fuente de alta temperatura que se convierte en trabajo en el proceso cíclico.

8.7 OTRA MAQUINA IMPOSIBLE

Consideremos dos máquinas E_r y E' ambas operando en un ciclo entre las mismas dos reservas de calor. ¿Es posible que las eficiencias de las dos máquinas sean diferentes? Las dos máquinas pueden haberse diseñado de manera diferente y utilizar distintas sustancias de trabajo. Sea E_r una máquina reversible, y E' una máquina cualquiera, reversi-

ble o no. Las reservas se encuentran a T_1 y T_2; $T_1 > T_2$. Para la máquina E_r podemos escribir

$$W = Q_1 + Q_2, \qquad \text{(ciclo directo)},$$
$$-W = -Q_1 + (-Q_2), \qquad \text{(ciclo inverso)}.$$

Para la máquina E'

$$W' = Q'_1 + Q'_2, \qquad \text{(ciclo directo)}.$$

Supongamos que hacemos funcionar la máquina E_r en sentido inverso y la acoplamos a la máquina E', funcionando en sentido directo. El resultado es una máquina cíclica compuesta cuyos efectos de calor y trabajo son simplemente la suma de los efectos individuales de los ciclos:

$$-W + W' = -Q_1 + (-Q_2) + Q'_1 + Q'_2. \tag{8.7}$$

Construyendo la máquina E_r del tamaño adecuado, logramos que la máquina compuesta no produzca efectos de trabajo en el entorno, esto es, ajustamos E_r para que $-W + W' = 0$, o sea

$$W = W'. \tag{8.8}$$

La ecuación (8.7) puede reordenarse en la forma

$$Q_1 - Q'_1 = -(Q_2 - Q'_2). \tag{8.9}$$

Ahora examinamos estos efectos caloríficos en las reservas con la suposición de que la eficiencia de E' es mayor que la de E_r, esto es,

$$\epsilon' > \epsilon.$$

Por la definición de eficiencia, esto implica que

$$\frac{W'}{Q'_1} > \frac{W}{Q_1}.$$

Puesto que [Ec. (8.8)] $W = W'$, la desigualdad se convierte en

$$\frac{1}{Q'_1} > \frac{1}{Q_1},$$

equivalente a $Q_1 > Q'_1$, o sea

$$Q'_1 - Q_1 < 0, \qquad \text{(una cantidad negativa)}.$$

El calor extraído desde la reserva a T_1 es Q'_1 si E' funciona en sentido directo y $-Q_1$ si E_r funciona en sentido inverso. El calor total transferido de T_1 es la suma de estos dos, $Q'_1 - Q_1$, y éste, por nuestro razonamiento, tiene un valor negativo. Si el calor extraído de la reserva es negativo, entonces el calor en realidad fluye *hacia* la reserva. Así esta

Tabla 8.2

	E_r directo	E_r inverso	E' directo	Máquina compuesta E_r(inverso) + E'(directo)
Trabajo producido	W	$-W$	W	0
Calor tomado de T_1	Q_1	$-Q_1$	Q_1'	$Q_1' - Q_1 = -$
Calor tomado de T_2	Q_2	$-Q_2$	Q_2'	$Q_2' - Q_2 = +$
Primera ley	$W = Q_1 + Q_2$	$-W = -Q_1 - Q_2$	$W = Q_1' + Q_2'$	$0 = (Q_1' - Q_1) + (Q_2' - Q_2)$

máquina cede calor a la reserva a T_1. El calor extraído de la reserva a T_2 es $Q_2' - Q_2$. Nuestro razonamiento, junto con la ecuación (8.9), mostraría que esta cantidad de calor es positiva. Las distintas cantidades están tabuladas en la tabla 8.2. Las cantidades para la máquina compuesta son las sumas de las cantidades para las máquinas por separado, la suma de las dos columnas precedentes en la tabla 8.2.

La columna de la derecha muestra que la máquina compuesta toma una cantidad negativa de calor, $Q_1' - Q_1$, de la reserva a T_1. En consecuencia, la máquina cede una cantidad positiva de calor a la reserva de alta temperatura y extrae una cantidad igual de calor de la reserva a baja temperatura. El aspecto notable de esta máquina es que no produce trabajo ni lo requiere para funcionar.

Instalemos de nuevo en nuestra imaginación esta máquina en la sala de estar. Echamos un cubo de agua caliente en un extremo de la máquina y un cubo de agua fría en el otro extremo, y ponemos a funcionar la máquina. Esta comienza a extraer calor del extremo frío y a cederlo al extremo caliente. Antes de que pase mucho tiempo, el agua del extremo caliente está hirviendo y la que se encuentra en el extremo frío se está congelando. Si el diseñador de la máquina ha sido previsor suficiente para que el extremo frío tenga la forma de una caja aislada, podemos enfriar una cerveza en ese extremo y preparar café en el extremo caliente. Cualquier arquitecto estaría feliz con este artefacto. Menudo aparato de cocina: una combinación de refrigerador y horno. Y tampoco aquí habría factura de la compañía eléctrica. La experiencia muestra que no es posible construir esta máquina: se trata de otro ejemplo de una máquina de movimiento perpetuo de segunda clase.

El razonamiento que nos llevó a esta máquina imposible se basa sólo en la primera ley y en una suposición, que la eficiencia de E' es mayor que la de E_r, lo cual es un error. Concluimos entonces que la eficiencia de cualquier máquina E' debe ser menor o igual que la eficiencia de una máquina reversible E_r, siempre y cuando ambas operen entre las mismas dos reservas de temperatura:

$$\epsilon' \leq \epsilon. \tag{8.10}$$

La relación dada por la ecuación (8.10) es otra consecuencia importante de la segunda ley. La máquina E' es una máquina cualquiera; la máquina E_r es cualquier máquina *reversible*. Consideremos dos máquinas *reversibles*, con eficiencias ϵ_1 y ϵ_2. Como la segunda es reversible, la eficiencia de la primera debe ser menor o igual que la de la segunda; por la ecuación (8.10), tenemos

$$\epsilon_1 \leq \epsilon_2. \tag{8.11}$$

Pero la primera máquina es reversible, por tanto, por la ecuación (8.10) la eficiencia de la segunda máquina debe ser menor o igual que la de la primera:

$$\epsilon_2 \leq \epsilon_1. \tag{8.12}$$

La única forma de poderse satisfacer simultáneamente las ecuaciones (8.11) y (8.12) es si

$$\epsilon_1 = \epsilon_2. \tag{8.13}$$

La ecuación (8.13), una consecuencia de la segunda ley, significa que *todas las máquinas reversibles que operan entre las mismas reservas de temperatura tienen la misma eficiencia.*

De acuerdo con la ecuación (8.13), la eficiencia no depende de la máquina, así que no puede depender del diseño de la misma ni de la sustancia de trabajo empleada. Sólo quedan las reservas; la única restricción sobre las reservas son las temperaturas. Por tanto, la eficiencia es una función sólo de las temperaturas de las reservas:

$$\epsilon = f(T_1, T_2). \tag{8.14}$$

Como según la ecuación (8.6) $\epsilon = 1 + Q_2/Q_1$, la razón Q_2/Q_1 debe ser una función sólo de las temperaturas:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = g(T_1, T_2). \tag{8.15}$$

A partir del concepto de reversibilidad se deduce que una máquina irreversible producirá efectos de calor y trabajo en el entorno diferentes de los producidos por una máquina reversible. Por tanto, la eficiencia de una máquina irreversible es diferente de la de un reversible, y como la eficiencia no puede ser mayor, tiene que ser menor.

8.8 ESCALA TERMODINAMICA DE TEMPERATURA

Para una máquina reversible, tanto la eficiencia como la razón Q_2/Q_1 pueden calcularse directamente a partir de las cantidades mensurables de trabajo y calor que fluyen hacia el entorno. Por consiguiente, tenemos propiedades mensurables que dependen sólo de las temperaturas y que son independientes de las propiedades de cualquier sustancia especial. En consecuencia, es posible establecer una escala de temperatura independiente de las propiedades de cualquier sustancia individual. Esto salva la dificultad asociada con las escalas de temperatura empíricas descritas en la sección 6.5. Esta escala es la escala absoluta de temperatura o termodinámica.

Operamos una máquina reversible de la manera siguiente. La reserva de baja temperatura se encuentra a alguna temperatura baja t_0. La temperatura en cualquier escala empírica es t_0. El calor extraído de la reserva es Q_0. Si operamos la máquina con la reserva de alta temperatura a t, una cantidad Q de calor fluirá desde esta reserva y se producirá una cantidad positiva de trabajo. Manteniendo t_0 y Q_0 constantes, la temperatura en la otra reserva aumentará a t'. Por experimentación encontramos que se extrae más calor Q' de la reserva a t'. Por tanto, el calor extraído de la reserva de alta temperatura aumenta con la temperatura. Por esta razón escogemos al calor extraído de la reserva de alta

temperatura como la propiedad termométrica. Podemos definir la temperatura termodinámica θ por

$$Q = a\theta, \tag{8.16}$$

donde a es una constante y Q es el calor extraído de la reserva. Si escribimos la ecuación (8.15) con la notación para este caso, se convierte en $Q_0/Q = g(t, t_0)$. De aquí queda claro que si Q_0 y t_0 son constantes, entonces Q es función sólo de t. En la ecuación (8.16) escogimos a Q arbitrariamente como una función simple y razonable de la temperatura absoluta.

El trabajo producido en el ciclo es $W = Q + Q_0$, que, utilizando la ecuación (8.16), se convierte en

$$W = a\theta + Q_0. \tag{8.17}$$

Ahora bien, si la reserva de alta temperatura se enfría hasta que alcanza el valor θ_0, la temperatura de la reserva fría, entonces el ciclo se convierte en un ciclo isotérmico y no se produce trabajo alguno. Como este es un ciclo reversible, $W = 0$, y, por tanto, $0 = a\theta_0 + Q_0$; por consiguiente, $Q_0 = -a\theta_0$. La ecuación (8.17) puede expresarse entonces como

$$W = a(\theta - \theta_0). \tag{8.18}$$

Para la eficiencia obtenemos

$$\epsilon = \frac{\theta - \theta_0}{\theta}. \tag{8.19}$$

Como no hay nada especial acerca de la reserva fría, excepto que $\theta > \theta_0$, las ecuaciones (8.18) y (8.19) se aplican a cualquier máquina térmica reversible que opera entre dos temperaturas termodinámicas θ y θ_0 cualesquiera. La ecuación (8.18) muestra que el trabajo producido en una máquina térmica reversible es directamente proporcional a la diferencia de temperaturas en la escala termodinámica, mientras que la eficiencia es igual a la razón entre la diferencia de temperaturas y la temperatura de la reserva caliente. La fórmula de Carnot [Ec. (8.19)] que relaciona la eficiencia de una máquina reversible con las temperaturas de las reservas, es probablemente la fórmula más famosa de toda la termodinámica.

Lord Kelvin fue el primero en definir la escala de temperatura termodinámica, llamada en su honor, basada en las propiedades de las máquinas reversibles. Si escogemos el mismo tamaño de grado para la escala Kelvin y para la del gas ideal, y ajustamos la constante de proporcionalidad a en la ecuación (8.16) de acuerdo con la definición común de un mol de gas ideal, entonces la escala de gas ideal y la escala Kelvin se hacen *numéricamente* idénticas. Sin embargo, la escala Kelvin es la fundamental. Desde ahora utilizaremos T para la temperatura termodinámica, $\theta = T$, excepto cuando θ pueda sustituirla para enfatizar algún resultado en especial.

Una vez asignado un valor positivo a un valor de la temperatura termodinámica, todas las demás temperaturas deben ser positivas, de otra forma, las Q para las dos reservas tendrían el mismo signo, resultando, como ya hemos visto, en un movimiento perpetuo.

8.9 RESTROSPECCION

A partir de las características de un tipo particularmente sencillo de máquina térmica, la máquina de Carnot, y de la experiencia universal de que no pueden construirse ciertos tipos de máquinas, hemos llegado a la conclusión de que todas las máquinas térmicas reversibles que operan entre las mismas reservas de calor tienen la misma eficiencia, que depende sólo de las temperaturas de las reservas. Así fue posible establecer la escala de temperatura termodinámica, que es independiente de las propiedades de cualquier sustancia individual, y relacionar la eficiencia de la máquina con las temperaturas en esta escala:

$$\epsilon = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

donde $\theta_1 = T_1$ es la temperatura de la reserva caliente.

La segunda ley ha sido establecida en el sentido de que es imposible para una máquina que opera en un ciclo y que está conectada a una reserva a una temperatura única producir una cantidad positiva de trabajo sobre el entorno. Esto es equivalente al enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley. También se niega la posibilidad de otro tipo de máquina. Es imposible para una máquina que opera en un ciclo tener como único efecto la transferencia de una cantidad de calor desde una reserva de baja temperatura a una reserva de alta temperatura. Este es el contenido del enunciado de Clausius de la segunda ley. Ambas máquinas son máquinas de movimiento perpetuo del segundo tipo. Si fuera posible construir una de ellas, también podría construirse la otra. (La demostración de tal equivalencia se deja como un ejercicio, Problema 8.1.) Los enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius de la segunda ley de la termodinámica son, por supuesto, totalmente equivalentes.

En este tratamiento de las máquinas termodinámicas, nuestro objetivo ha sido llegar a la definición de alguna propiedad de estado, cuya variación en un cambio de estado dado nos permita saber si el cambio de estado es un cambio real o natural. Estamos al borde de esta definición, pero primero analizaremos el ciclo de Carnot utilizando como sustancia de trabajo un gas ideal y describiremos también cómo opera un refrigerador de Carnot.

8.10 CICLO DE CARNOT CON UN GAS IDEAL

Si en la máquina de Carnot se utiliza como sustancia de trabajo un gas ideal, la aplicación de la primera ley a cada una de las etapas del ciclo puede expresarse según el esquema de la tabla 8.3. Los valores de W_1 y de W_3, que son cantidades de trabajo producidas en una expansión isotérmica reversible de un gas ideal, se obtienen de la ecuación (7.6). Los valores de ΔU se calculan integrando la ecuación $dU = C_v\,dT$. El trabajo total producido en el ciclo es la suma de las cantidades individuales:

$$W = RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - \int_{T_1}^{T_2} C_v\,dT + RT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) - \int_{T_2}^{T_1} C_v\,dT.$$

La suma de las dos integrales es cero, como puede demostrarse intercambiando los límites y, en consecuencia, cambiando el signo de cualquiera de ellas. Por consiguiente,

$$W = RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - RT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right), \tag{8.20}$$

Tabla 8.3

Etapa	Caso general	Gas ideal
1	$\Delta U_1 = Q_1 - W_1$	$0 = Q_1 - RT_1 \ln (V_2/V_1)$
2	$\Delta U_2 = -W_2$	$\int_{T_1}^{T_2} C_v\, dT = -W_2$
3	$\Delta U_3 = Q_2 - W_3$	$0 = Q_2 - RT_2 \ln (V_4/V_3)$
4	$\Delta U_4 = -W_4$	$\int_{T_2}^{T_1} C_v\, dT = -W_4$

donde el signo del segundo término se ha cambiado invirtiendo el argumento del logaritmo.

La ecuación (8.20) puede simplificarse si se tiene en cuenta que los volúmenes V_2 y V_3 se relacionan mediante una transformación adiabática reversible. Esto también es cierto para V_4 y V_1. A partir de la ecuación (7.57),

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \qquad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$

Dividiendo la primera ecuación por la segunda, tenemos

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \quad \text{o bien} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Reemplazando este resultado en la ecuación (8.20), resulta

$$W = R(T_1 - T_2) \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right). \tag{8.21}$$

Por la ecuación para la primera etapa del ciclo, tenemos

$$Q_1 = RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right),$$

y la eficiencia está dada por

$$e = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \tag{8.22}$$

La ecuación (8.21) establece que el trabajo total producido depende de la diferencia de temperaturas entre las dos reservas [compárese con la Ec. (8.18)] y la razón de los volúmenes V_2/V_1 (el cociente de compresión). La eficiencia es una función sólo de las dos temperaturas [compárese con la Ec. (8.19)]. Por la ecuación (8.22) es aparente que si la eficiencia toma el valor de la unidad, o la reserva, fría debe estar a $T_2 = 0$, o la temperatura de la reserva caliente debe tener T_1 igual a infinito. Ninguna situación es físicamente realizable.

8.11 REFRIGERADOR DE CARNOT

Si una máquina térmica reversible opera para producir una cantidad positiva de trabajo en el entorno, entonces se extrae una cantidad positiva de calor de la reserva caliente y se envía a la reserva fría. Supongamos que llamamos a éste el ciclo directo de la máquina. Si se invierte la máquina, los signos de todas las cantidades de calor y trabajo se invierten. Se destruye trabajo, $W < 0$, se extrae calor de la reserva fría y lo absorbe la caliente. En este ciclo invertido, al destruir trabajo, se transfiere calor de la reserva fría a la caliente, la máquina es un refrigerador. Obsérvese que el refrigerador es diferente de nuestra máquina imposible, que transfería calor de un extremo frío a un extremo caliente de la máquina. La máquina imposible no destruía trabajo en el proceso, como hace un refrigerador. Los signos de las cantidades de trabajo y calor en los dos modos de operación se muestran en la tabla 8.4 (T_1 es la temperatura más alta).

Tabla 8.4

Ciclo	Q_1	Q_2	W
Directo	+	−	+
Inverso	−	+	−

El *coeficiente de rendimiento*, η, de un refrigerador es la razón entre el calor extraído de la reserva fría y el trabajo destruido:

$$\eta \equiv \frac{Q_2}{-W} = \frac{Q_2}{-(Q_1 + Q_2)}, \tag{8.23}$$

pues $W = Q_1 + Q_2$. Así mismo, como $(Q_2/Q_1) = -(T_2/T_1)$, tenemos

$$\eta = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \tag{8.24}$$

El coeficiente de rendimiento es el calor extraído del recipiente frío por cada unidad de trabajo utilizada. Por la ecuación (8.24) queda claro que conforme T_2, la temperatura dentro del recipiente frío, disminuye, el coeficiente de rendimiento disminuye muy rápidamente; esto se debe a que el numerador en la ecuación (8.24) disminuye y el denominador aumenta. La cantidad de trabajo que debe utilizarse para mantener una temperatura baja contra una determinada fuga de calor en el recipiente crece muy rápido a medida que la temperatura del recipiente baja.

8.12 LA BOMBA DE CALOR

Supongamos que operamos la máquina de Carnot a la inversa, como un refrigerador, pero en lugar de que el interior del refrigerador sirva como una reserva fría, utilizamos el exterior como tal y el interior de la casa como la reserva caliente. Entonces el refrigerador bombea calor, Q_2, desde el exterior y cede calor, $-Q_1$, a la casa. El coeficiente

de rendimiento de la bomba de calor, η_{bc}, es la cantidad de calor bombeada hacia la reserva de alta temperatura, $-Q_1$, por unidad de trabajo destruido, $-W$.

$$\eta_{bc} \equiv \frac{-Q_1}{-W} = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2}. \tag{8.25}$$

Como $Q_2/Q_1 = -T_2/T_1$,

$$\eta_{bc} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}. \tag{8.26}$$

Esta notable fórmula se ilustra mejor con un ejemplo. Supongamos que la temperatura exterior es de 5 °C, y la interior, 20 °C. Entonces, si $-W = 1$ kJ, la cantidad de calor bombeada hacia la casa es

$$-Q_1 = \frac{T_1}{T_1 - T_2}(-W) = \frac{293\ \text{K}}{15\ \text{K}}(1\ \text{kJ}) = 20\ \text{kJ}.$$

Esto significa que si comparamos una casa que utiliza un calentador de resistencia eléctrica con otra que utiliza una bomba de calor, el gasto de 1 kJ en calentar la resistencia proporciona 1 kJ de calor a la casa, mientras que el gasto de 1 kJ en una bomba de calor proporciona 20 kJ. La ventaja de la bomba de calor sobre el calentador de resistencia eléctrica es evidente aunque los coeficientes de rendimiento de las máquinas reales están muy por debajo del máximo teórico dado por la segunda ley. Con las temperaturas dadas, los coeficientes de rendimiento de las máquinas reales se encuentran en el intervalo de 2 a 3 (todavía son buenos factores de multiplicación). Sin embargo, cuando la temperatura exterior cae por debajo de los 5 °C, la bomba de calor empieza a tener problemas. Con una demanda común de calor, es difícil suministrar aire frío a suficiente velocidad para mantener la espiral fría a la temperatura ambiente. La temperatura de la espiral disminuye, y el coeficiente de rendimiento decrece, como muestra la ecuación (8.26).

Si tratamos de asegurar la economía relativa de la bomba de calor en comparación con el uso directo de combustible fósil, debemos recordar que, si la energía eléctrica para operar la bomba de calor proviene del combustible fósil, la planta de energía estará sujeta a la limitación de Carnot. La eficiencia total de una central termoeléctrica moderna es de un 35 %. Por tanto, para igualar el consumo de combustible fósil, el coeficiente de rendimiento de la bomba de calor debe ser por lo menos de 1/0,35 = 2,9.

8.13 DEFINICION DE ENTROPIA

Así como la primera ley condujo a la definición de la energía, la segunda ley también nos permite definir una propiedad de estado del sistema, la entropía. Es una característica de una propiedad de estado que la suma de los cambios de esa propiedad en un ciclo es cero. Por ejemplo, la suma de los cambios en la energía de un sistema en un ciclo está dada por $\oint dU = 0$. Ahora nos preguntamos si la segunda ley define alguna nueva propiedad para la que la suma de sus cambios en un ciclo sea cero.

Comenzamos comparando las dos expresiones para la eficiencia de una máquina térmica

simple reversible que opera entre las dos reservas a las temperaturas termodinámicas θ_1 y θ_2. Hemos visto que

$$\epsilon = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{y} \quad \epsilon = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1},$$

Restando estas dos expresiones, obtenemos el resultado

$$\frac{Q_2}{Q_1} + \frac{\theta_2}{\theta_1} = 0,$$

que puede reordenarse en la forma

$$\frac{Q_1}{\theta_1} + \frac{Q_2}{\theta_2} = 0. \tag{8.27}$$

El primer miembro de la ecuación (8.27) es simplemente la suma de la cantidad Q/θ en el ciclo. Puede expresarse como la integral cíclica de la cantidad diferencial $đQ/\theta$:

$$\oint \frac{đQ}{\theta} = 0 \qquad \text{(ciclos reversibles).} \tag{8.28}$$

Como la suma en el ciclo de la cantidad $đQ/\theta$ es cero, esta cantidad debe ser la diferencial de alguna propiedad de estado. Esta propiedad se denomina *entropía* del sistema y se denota por S. La ecuación de definición de la entropía es entonces

$$dS \equiv \frac{đQ_{\text{rev}}}{T}, \tag{8.29}$$

donde el subíndice «rev» se usa para indicar la restricción a ciclos reversibles. El símbolo θ de la temperatura termodinámica se reemplazó por el símbolo más común T. Obsérvese que mientras $đQ_{\text{rev}}$ no es la diferencial de una propiedad de estado, $đQ_{\text{rev}}/T$ sí, y es una diferencial *exacta*.

8.14 PRUEBA GENERAL

Hemos demostrado que la integral de $đQ_{\text{rev}}/T$ es cero sólo para ciclos que incluyan únicamente dos temperaturas. El resultado puede generalizarse para un ciclo cualquiera.

Consideremos una máquina de Carnot. En un ciclo tendremos

$$W = \oint đQ, \tag{8.30}$$

y hemos demostrado que para una máquina de Carnot

$$\oint \frac{đQ}{T} = 0. \tag{8.31}$$

(Por la definición del ciclo de Carnot, la Q es una Q reversible.) Consideremos otra máquina E'. En un ciclo, por la primera ley,

$$W' = \oint dQ'; \tag{8.32}$$

Supongamos, sin embargo, que para esta máquina,

$$\oint \frac{dQ'}{T} > 0. \tag{8.33}$$

Esta segunda máquina puede efectuar un ciclo tan complicado como queramos, puede tener muchas reservas de temperatura y puede utilizar cualquier sustancia de trabajo.

Se acoplan las dos máquinas para formar una máquina cíclica compuesta. El trabajo producido por esta máquina compuesta en su ciclo es $W_c = W + W'$, que, según las ecuaciones (8.30) y (8.32), es igual a

$$W_c = \oint (dQ + dQ') = \oint dQ_c, \tag{8.34}$$

donde $dQ_c = dQ + dQ'$.

Si sumamos las ecuaciones (8.31) y (8.33), obtenemos

$$\oint \frac{(dQ + dQ')}{T} > 0,$$

$$\oint \frac{dQ_c}{T} > 0. \tag{8.35}$$

Ajustamos ahora la dirección de operación y las dimensiones de la máquina de Carnot de manera que la máquina compuesta no produzca trabajo. El trabajo necesario para el funcionamiento de E' es suministrado por la máquina de Carnot, o viceversa. Entonces, $W_c = 0$ y la ecuación (8.34) será

$$\oint dQ_c = 0. \tag{8.36}$$

¿Con qué condición serán compatibles las ecuaciones (8.35) y (8.36)?

Dado que podemos considerar cada una de las integrales cíclicas como una suma de términos, las ecuaciones (8.36) y (8.35) pueden expresarse como

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + \cdots = 0, \tag{8.37}$$

y

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \cdots > 0. \tag{8.38}$$

La suma en el primer miembro de la ecuación (8.37) consta de un número de términos, algunos positivos y otros negativos. Los valores positivos cancelan a los negativos y la

suma es cero. Tenemos que encontrar valores (temperaturas) tales que al dividir cada término de la ecuación (8.37) por un número apropiado, podemos obtener una suma en la que predominan los términos positivos, y por tanto, se cumple la desigualdad (8.38) Podemos hacer que los términos positivos predominen si dividimos los términos positivos de la ecuación (8.37) por números pequeños y los términos negativos por números grandes. Sin embargo, esto significa que estamos asociando valores positivos de Q con temperaturas bajas y valores negativos con temperaturas altas. Esto implica que al operar la máquina compuesta se extrae calor de las reservas a baja temperatura y se transfiere a las reservas a alta temperatura. Por consiguiente, la máquina compuesta es una máquina imposible, y nuestro razonamiento [Ec. (8.33)], debe ser incorrecto. Se deduce que, para cualquier máquina E',

$$\oint \frac{dQ'}{T} \leq 0. \tag{8.39}$$

Distinguimos dos casos:

Caso I. La máquina E' es reversible.

Hemos excluido la posibilidad expresada por (8.33). Si suponemos que para E'

$$\oint \frac{dQ'}{T} < 0,$$

entonces podemos invertir el funcionamiento de esta máquina, con lo cual los signos de todas las cantidades de Q cambian, pero no sus magnitudes. Tendremos

$$\oint \frac{dQ'}{T} > 0,$$

y la prueba es idéntica a la presentada antes. Esto nos obliga a concluir que para un sistema cualquiera,

$$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0 \qquad \text{(ciclos reversibles).} \tag{8.40}$$

En consecuencia, todo sistema tiene una propiedad de estado S, la entropía, tal que

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \tag{8.41}$$

En el próximo capítulo emprenderemos el estudio de las propiedades de la entropía.

Caso II. La máquina E' no es reversible.

Para cualquier máquina tenemos sólo las posibilidades expresadas por la ecuación (8.39). Hemos demostrado que la igualdad se cumple para máquinas reversibles. Como los efectos de calor y trabajo relacionados con un ciclo irreversible son diferentes de los relacionados con un ciclo reversible, esto implica que el valor de $\oint dQ/T$ para un ciclo irreversible es diferente del valor cero relacionado con un ciclo reversible. Hemos demostrado

que para cualquier máquina el valor no puede ser mayor que cero, por tanto, debe ser menor que cero. Entonces, para ciclos irreversibles debe ser

$$\oint \frac{đQ}{T} < 0 \qquad \text{(todos los ciclos irreversibles).} \tag{8.42}$$

8.15 DESIGUALDAD DE CLAUSIUS

Consideremos el ciclo siguiente: un sistema tiene una transformación irreversible del estado 1 al estado 2 y luego es restablecido reversiblemente del estado 2 al estado 1. La integral cíclica es

$$\oint \frac{đQ}{T} = \int_1^2 \frac{đQ_{\text{irr}}}{T} + \int_2^1 \frac{đQ_{\text{rev}}}{T} < 0,$$

que es menor que cero, según la ecuación (8.42), por ser un ciclo irreversible. Esta relación, empleando la definición de dS, se convierte en

$$\int_1^2 \frac{đQ_{\text{irr}}}{T} + \int_2^1 dS < 0.$$

Cambiando el signo de la segunda integral pueden intercambiarse los límites de integración (esto no puede hacerse en la primera). Tenemos, por tanto,

$$\int_1^2 \frac{đQ_{\text{irr}}}{T} - \int_1^2 dS < 0,$$

o, reordenando,

$$\int_1^2 dS > \int_1^2 \frac{đQ_{\text{irr}}}{T}. \tag{8.43}$$

Si la variación del estado 1 al estado 2 es infinitesimal, tenemos

$$dS > \frac{đQ_{\text{irr}}}{T}. \tag{8.44}$$

La desigualdad de Clausius, que es un requerimiento fundamental para transformaciones reales. La desigualdad (8.44) nos permite decidir si una transformación propuesta ocurre o no en la naturaleza. En general, no emplearemos esta desigualdad como está expresada en (8.44), sino que la expresaremos en función de propiedades de estado del sistema en vez de en función de una propiedad de la trayectoria como $đQ_{\text{irr}}$.

La desigualdad de Clausius puede aplicarse directamente a variaciones en sistemas aislados. Para cualquier variación de estado en sistemas aislados, $đQ_{\text{irr}} = 0$. La desigualdad se convierte entonces en

$$dS > 0. \tag{8.45}$$

La exigencia para una transformación real en un sistema aislado es que dS sea positivo; la entropía debe aumentar. Cualquier cambio natural que ocurra en un sistema aislado va acompañado de un aumento en la entropía del sistema. La entropía de un sistema aislado continúa aumentando mientras se realicen cambios en él. Cuando cesa el cambio, el sistema está en equilibrio y la entropía alcanza un valor máximo. La condición de equilibrio *en un sistema aislado* es, en consecuencia, que la entropía tenga un valor máximo.

Entonces, éstas son también propiedades fundamentales de la entropía: (1) la entropía de un sistema aislado aumenta por cualquier cambio natural que tenga lugar en él, y (2) la entropía de un sistema aislado tiene un valor máximo en el equilibrio. Las variaciones en sistemas no aislados producen efectos en el sistema y en el entorno inmediato. El sistema y su entorno inmediato constituyen un sistema aislado compuesto en el cual la entropía aumenta cuando se realizan procesos naturales dentro de él. En consecuencia, la entropía del universo aumenta continuamente en la medida en que tengan lugar en él variaciones naturales.

Clausius expresó las dos leyes de la termodinámica mediante el famoso aforismo: «la energía del universo es constante; la entropía tiende a lograr un valor máximo».

8.16 CONCLUSION

Por medio de lo que parece un largo camino, se ha demostrado la existencia de una propiedad del sistema, la entropía. La existencia de esta propiedad es una consecuencia de la segunda ley de la termodinámica. La ley cero definió la temperatura del sistema, la primera ley, la energía, y la segunda ley, la entropía. Nuestro interés en la segunda ley radica en el hecho de que esta ley nos dice algo acerca de la dirección natural de una transformación. Niega la posibilidad de construir una máquina que produzca la transferencia de calor de la reserva fría a la caliente sin ningún otro efecto. De la misma forma, la segunda ley puede identificar la dirección natural de una reacción química. En algunas situaciones, la segunda ley especifica que ninguna dirección de la reacción química es natural, la reacción debe estar, entonces, en equilibrio. La aplicación de la segunda ley a reacciones químicas es el enfoque más provechoso del tema del equilibrio químico. Afortunadamente, esta aplicación es fácil y se realiza sin combinaciones interminables de máquinas térmicas.

PREGUNTAS

8.1 Utilizando las consideraciones de la sección 7.6, ¿cómo podemos ampliar el enunciado de Kelvin, $W_{ci} \leqslant 0$, de la sección 8.3 a a) $W_{ci} = 0$ en un ciclo reversible y b) $W_{ci} < 0$ en un ciclo irreversible?

8.2 ¿Puede aumentarse la eficiencia de la máquina de Carnot a) aumentando T_1 a T_2 fijo o b) disminuyendo T_2 a T_1 fijo? Explíquese.

8.3 ¿Cómo puede anularse $\int đQ_{rev}/T$ cuando se integra alrededor de un ciclo mientras que la integral de $đQ_{rev}$ permanece finita?

8.4 Verifíquese la ecuación (8.43) [con la Ec. (8.41)] a) evaluando $\int đQ_{irr}/T$ para la expansión irreversible de Joule de un gas ideal desde un volumen V_1 hasta un volumen V_2 (Fig. 7.7), y b) evaluando $\int đQ_{rev}/T$ para la expansión isotérmica reversible del gas entre los mismos volúmenes.

PROBLEMAS

Factores de conversión:

1 watt = 1 joule por segundo (1 W = 1 J/s)

1 caballo de fuerza = 746 watts (1 hp = 746 W).

8.1 a) Considérese la máquina imposible que está conectada a una sola reserva de calor y produce trabajo neto sobre el entorno. Acóplese esta máquina imposible a una máquina de Carnot común de manera que la máquina compuesta sea una «estufa-refrigerador».

b) Acóplese esta «estufa-refrigerador» a una máquina de Carnot común de manera que la máquina compuesta produzca trabajo en un ciclo isotérmico.

8.2 ¿Cuál es la eficiencia máxima posible de una máquina térmica conectada a una reserva de agua hirviendo bajo presión a 125 °C y una reserva fría a 25 °C?

8.3 La estación termoeléctrica de cierto pueblo es una moderna planta termoeléctrica de vapor que suministra energía eléctrica a una ciudad cercana y sus alrededores. Las unidades uno y dos tienen una capacidad generadora bruta de 710 MW. La presión de vapor es 3600 lb/pulg^2 = 25 MPa y la temperatura de la salida sobrecalentada es de 540 °C (1000 °F). La temperatura de condensación es 30 °C (86 °F).

a) ¿Cuál es la eficiencia de Carnot de la máquina?

b) Si la eficiencia del calentador es de 91,2 %; la eficiencia total de la turbina, que incluye la eficiencia de Carnot y su eficiencia mecánica, es 46,7 % y la eficiencia del generador es 98,4 %, ¿cuál es la eficiencia total de la unidad? (*Nota:* Debe restarse otro 5 % del total para justificar otras pérdidas de la planta.)

c) Una de las unidades de quemado de carbón produce 355 MW. ¿Cuántas toneladas métricas (1 tonelada métrica = 1 Mg) de carbón por hora se requieren para alimentar esta unidad en la producción máxima si el calor de combustión del carbón es 29,0 MJ/kg?

d) ¿Cuánto calor por minuto se transfiere a la reserva a 30 °C en la operación de la unidad en c)?

e) Si se pasan 250 000 galones/min de agua a través del condensador, ¿cuál es el aumento en temperatura del agua? C_p = 4,18 J/K g, 1 galón = 3,79 litros, densidad = 1,0 kg/l.

8.4 a) El helio líquido ebulle a unos 4 K y el hidrógeno líquido ebulle a unos 20 K. ¿Cuál es la eficiencia de una máquina reversible que opera entre dos reservas a estas temperaturas?

b) Si queremos la misma eficiencia que en a) para una máquina con una reserva fría a temperatura ambiente, 300 K, ¿cuál debe ser la temperatura de la reserva caliente?

8.5 El flujo de energía solar es de unos 4 J/cm^2 min. En un colector que no concentra la temperatura puede alcanzar el valor de 90 °C. Si operamos una máquina térmica utilizando el colector como una fuente de calor y una reserva de baja temperatura a 25 °C, calcúlese el área del colector requerida si la máquina térmica ha de producir 1 hp. Supóngase que la máquina opera a su máxima eficiencia.

8.6 Un refrigerador se opera con un motor de $\frac{1}{4}$ hp. Si el interior de la caja debe mantenerse a −20 °C contra una temperatura exterior de 35 °C, ¿cuál es la máxima fuga de calor (en watts) al interior de la caja que puede tolerarse si el motor trabaja continuamente? Supóngase que el coeficiente de rendimiento es el 75 % del valor de una máquina reversible.

8.7 Supóngase que un motor eléctrico suministra el trabajo para operar un refrigerador de Carnot. Si las fugas de calor al interior de la caja son de 1200 J/s y el interior debe mantenerse a −10 °C, mientras que el exterior está a 30 °C, ¿qué tamaño debe tener el motor (en caballos de fuerza) si debe trabajar continuamente? Supóngase que las eficiencias involucradas tienen sus mayores valores posibles.

8.8 Supóngase que un motor eléctrico suministra el trabajo para operar un refrigerador de Carnot. El interior del refrigerador se encuentra a 0 °C. Se introduce agua líquida a 0 °C y se convierte en hielo a 0 °C. Para convertir 1 g de hielo en 1 g de líquido se requiere un ΔH_{fus} = 334 J/g.

Si la temperatura en el exterior de la caja es 20 °C, ¿qué masa de hielo puede producirse en un minuto con un motor de $\frac{1}{4}$ hp trabajando continuamente? Supóngase que el aislamiento del refrigerador es perfecto y que los valores de las eficiencias involucradas son máximos.

8.9 Con 1 atm de presión, el helio ebulle a 4,216 K. El calor de vaporización es 84 J/mol. ¿Qué tamaño debe tener un motor (en caballos de fuerza) para operar un refrigerador que condense 2 moles de helio gaseoso a 4,216 K en líquido a 4,216 K en un minuto? Supóngase que la temperatura ambiente es 300 K y que el coeficiente de rendimiento del refrigerador es el 50 % del máximo posible.

8.10 Se utiliza un motor de 0,1 caballos de fuerza para operar un refrigerador de Carnot. Si el motor trabaja continuamente, ¿qué temperatura se alcanzará en el interior del recipiente si las fugas de calor al interior son de 500 J/s y la temperatura exterior es 20 °C? Supóngase que la máquina opera con la máxima eficiencia.

8.11 Si una bomba de calor ha de proveer una temperatura de 21 °C dentro de la casa desde una reserva externa a 1 °C, calcúlese el valor máximo del coeficiente de rendimiento. Si el extremo frío de la bomba de calor se construye como un colector solar, ¿qué área debe tener el colector si se mantiene la temperatura de 1 °C bombeando 2 kJ/s como calor al interior de la casa? Supóngase que el flujo solar es de 40 kJ m^{-2} min^{-1}.

8.12 Si una planta de energía de combustible fósil que opera entre 540 °C y 50 °C proporciona energía eléctrica para que funcione una bomba de calor que trabaje entre 25 °C y 5 °C, ¿cuál es la cantidad de calor bombeado hacia la casa por unidad de cantidad de calor extraído del calentador de la planta de energía?

a) Suponiendo que las eficiencias son iguales a los valores máximos calculados teóricamente.
b) Suponiendo que la eficiencia de la planta de potencia es el 70 % del máximo y que el coeficiente de rendimiento de la bomba de calor es el 10 % del máximo.
c) Si un horno puede utilizar el 80 % de la energía del combustible fósil para calentar la casa, ¿sería más económico en términos del consumo total de combustible fósil utilizar una bomba de calor que un horno? Háganse los cálculos para los casos a) y b).

8.13 Una unidad de aire acondicionado de 23 600 BTU/h tiene una razón de eficiencia energética (EER, por sus siglas en inglés) de 7,5. La EER se define como el número de BTU/h extraídos de la habitación divididos entre el consumo de energía de la unidad en watts (1 BTU = 1,055 kJ).

a) ¿Cuál es el coeficiente de rendimiento real de este refrigerador?
b) Si la temperatura exterior es 32 °C y la temperatura en el interior es 22 °C, ¿qué porcentaje del valor teórico máximo es el coeficiente de rendimiento?

8.14 Las temperaturas estándar para evaluar el rendimiento de bombas de calor para altas temperaturas son 70 °F para el interior y 47 °F para el exterior. Para el calentamiento de baja temperatura las temperaturas estándar son 70 °F y 17 °F. Calcúlese el coeficiente de rendimiento teórico para la bomba de calor bajo ambas condiciones. Los valores alcanzados por máquinas comerciales se encuentran en el intervalo de 1,0 *(sic)* a 2,4 para calentamiento a baja temperatura y de 1,7 a 3,2 para calentamiento a alta temperatura.

8.15 Las condiciones estándar para evaluar las unidades de aire acondicionado son 80 °F para el interior y 95 °F para el exterior. Calcúlese el coeficiente de rendimiento teórico bajo estas condiciones. ¿A qué valor de EER equivale este coeficiente de rendimiento? (EER se definió en el Problema 8.13.) *Nota:* Los valores de EER para máquinas comerciales están en el intervalo de 4,35 a 12,80.

8.16 a) Supóngase que escogemos a la eficiencia de una máquina reversible como la propiedad termométrica para una escala termodinámica de temperatura. La temperatura de la reserva fría se mantiene constante. Mídase la eficiencia de la máquina con la reserva caliente en el punto de hielo, 0 grados, y con la reserva caliente en el punto de vapor, 100 grados. ¿Cuál es la relación entre las temperaturas, t, en esta escala y las temperaturas termodinámicas usuales T?

b) Supóngase que la reserva caliente se mantiene a una temperatura constante y definimos la escala de temperaturas midiendo la eficiencia con la reserva fría en el punto de vapor y en el punto de hielo. Encuéntrese la relación entre t y T para este caso. (Escójanse 100 grados entre el punto de hielo y el punto de vapor.)

8.17 Considérese el siguiente ciclo utilizando 1 mol de un gas ideal inicialmente 25 °C y 1 atm de presión.

Etapa 1. Expansión isotérmica contra una presión cero hasta duplicar su volumen (expansión de Joule).
Etapa 2. Compresión isotérmica reversible de $\frac{1}{2}$ atm a 1 atm.

a) Calcúlese el valor de $\oint dQ/T$; obsérvese que el signo concuerda con la ecuación (8.42).
b) Calcúlese ΔS para la etapa 2.
c) Sabiendo que para el ciclo, $\Delta S_{ci} = 0$, hállese ΔS para la etapa 1.
d) Muéstrese que el ΔS para la etapa 1 no es igual al Q para la etapa 1 dividido entre T.

9

Propiedades de la entropía y tercera ley de la termodinámica

9.1 PROPIEDADES DE LA ENTROPIA

En todos los cursos de fisicoquímica surge la pregunta, ¿qué es la entropía? El estudiante raras veces considera satisfactoria la respuesta. La pregunta brota de un extraño sentimiento que tiene la mayoría de las personas de que la entropía es algo que puede verse, sentirse o meter en una botella, si pudieran observar el sistema desde un ángulo apropiado. La dificultad surge por dos razones. Primero, debe admitirse que la entropía es algo menos palpable que una cantidad de calor o trabajo. Segundo, la pregunta en sí misma es vaga (sin intención, por supuesto). Podemos evitarnos noches de insomnio si, por el momento al menos, ignoramos la vaga pregunta, ¿qué es la entropía?, y consideramos preguntas y enunciados precisos acerca de la entropía. ¿Cómo cambia la entropía con la temperatura bajo presión constante? ¿Cómo cambia la entropía con el volumen a temperatura constante? Si sabemos cómo se comporta la entropía en varias situaciones, entonces podremos saber bastante acerca de lo que «es». Más adelante se relacionará a la entropía con «aleatoriedad» en una distribución espacial o de energía de las partículas. Sin embargo, esta relación con la «aleatoriedad» depende de la suposición de un modelo estructural para el sistema, mientras que la definición puramente termodinámica es independiente de cualquier modelo estructural y, de hecho, no requiere tal modelo. La entropía está definida por la ecuación diferencial

$$dS = \frac{đQ_{\text{rev}}}{T}, \tag{9.1}$$

de la cual se deduce que la entropía es una propiedad de estado *extensiva unívoca* del sistema. La diferencial dS es una diferencial *exacta*. Para un cambio de estado finito desde el estado 1 al estado 2, tenemos a partir de la ecuación (9.1)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{đQ_{\text{rev}}}{T}. \tag{9.2}$$

Como los valores de S_1 y S_2 sólo dependen de los estados 1 y 2, no importa si el cambio de estado se *efectúa* por un proceso reversible o por uno irreversible, ΔS tiene el mismo

valor. Sin embargo, si utilizamos la ecuación (9.2) para *calcular* ΔS, debemos usar el calor transferido en cualquier trayectoria *reversible* que conecte los dos estados.

9.2 CONDICIONES PARA LA ESTABILIDAD TERMICA Y MECANICA DE UN SISTEMA

Antes de empezar el análisis detallado de las propiedades de la entropía, deben establecerse dos hechos. El primero es que la capacidad calorífica a volumen constante, C_v, es siempre positiva para una sustancia pura en un estado simple de agregación dado; el segundo es que el coeficiente de compresibilidad κ es siempre positivo para tal sustancia. Aun cuando cada uno de estos argumentos tiene una demostración matemática elegante a partir de la segunda ley, para nuestros propósitos será suficiente un sencillo argumento físico.

Supongamos que para un sistema específico, C_v es negativa y que el sistema se mantiene a volumen constante. Si se hace llegar a una corriente de aire caliente al sistema, una cantidad de calor, $đQ_V = +$, fluye desde el entorno; por definición, $đQ_V = C_v\,dT$. Como $đQ$ es positiva, y supusimos que C_v era negativa, entonces dT debería ser negativo para que esta relación se cumpla. En consecuencia, un flujo de calor hacia el sistema disminuye su temperatura, lo que hace que entre más calor y el sistema se enfríe aún más. En resumen, el sistema se enfriará mucho sin más razón que el efecto de una corriente accidental sobre él. Por el mismo argumento, una corriente fría accidental hará que el sistema se caliente en extremo. Resultaría desesperante tener objetos en un cuarto al rojo vivo o congelados sólo porque existen corrientes de aire. Por tanto, C_v debe ser positivo para asegurar la estabilidad térmica de un sistema en presencia de variaciones accidentales de la temperatura externa.

Según la ecuación (5.4), el coeficiente de compresibilidad se definió como

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T; \tag{9.3}$$

por tanto, a temperatura constante, $dp = -(dV/V\kappa)$. Supongamos que a temperatura constante el sistema se comprime levemente, dV es entonces negativo. Si κ es negativo, dp debe ser negativo para satisfacer la relación. La presión en el sistema baja, lo que hace que la presión externa lo comprima otro poco, con lo cual la presión baja aún más. El sistema acabaría colapsado. Si el volumen aumentase accidentalmente, el sistema explotaría. Concluimos que κ debe ser positivo para garantizar la estabilidad mecánica del sistema contra variaciones accidentales del volumen.

9.3 CAMBIOS DE ENTROPIA EN TRANSFORMACIONES ISOTERMICAS

En cualquier cambio isotérmico de estado, T, que es constante, puede sacarse de la integral de la ecuación (9.2), que se reduciría de inmediato a

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}. \tag{9.4}$$

El cambio de entropía para la transformación puede calcularse evaluando las cantidades de calor requeridas para que el cambio de estado sea reversible.

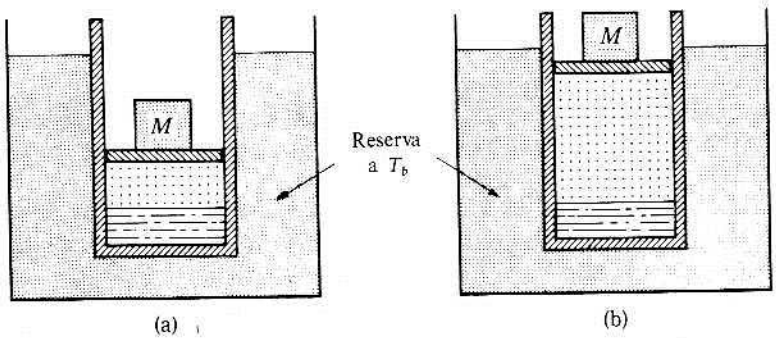


Fig. 9.1 Vaporización reversible de un líquido.

La ecuación (9.4) se utiliza para calcular el cambio de entropía asociado con el cambio del estado de agregación a la temperatura de equilibrio. Consideremos un líquido en equilibrio con su vapor a 1 atm de presión. La temperatura es la de equilibrio, el punto de ebullición normal del líquido. Imaginemos que el sistema se confina en un cilindro mediante un pistón flotante que sostiene un peso equivalente a 1 atm de presión (Fig. 9.1a). El sistema se sumerge en una reserva de temperatura a la temperatura de equilibrio T_b. Si se eleva la temperatura de la reserva infinitesimalmente, una pequeña cantidad de calor fluye de la reserva al sistema, se evapora algo del líquido, y la masa M se eleva (Fig. 9.1b). Si la temperatura de la reserva disminuye infinitesimalmente, regresa la misma cantidad de calor a la reserva. El vapor formado en un principio se condensa y la masa regresa a su posición original. Tanto el sistema como la reserva recuperan sus condiciones iniciales en este pequeño ciclo y la transformación es reversible, la cantidad de calor requerida es una Q_{rev}. La presión es constante, por lo que $Q_p = \Delta H$; para la vaporización de un líquido en el punto de ebullición, la ecuación (9.4) se convierte en

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b}. \tag{9.5}$$

Por las mismas razones, la entropía de fusión en la temperatura de fusión viene dada por

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_m}, \tag{9.6}$$

donde ΔH_{fus} es el calor de fusión en la temperatura de fusión T_m. Para cualquier cambio de fase a la temperatura de equilibrio T_e, la entropía de transición está dada por

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_e}, \tag{9.7}$$

donde ΔH es el calor de transición a T_e.

9.3.1 Regla de Trouton

Para muchos líquidos, la entropía de vaporización en la temperatura de ebullición normal tiene aproximadamente el mismo valor:

$$\Delta S_{\text{vap}} \approx 90 \text{ J/K mol}. \tag{9.8}$$

La ecuación (9.8) es la regla de Trouton. En consecuencia, para los líquidos que obedecen esta regla,

$$\Delta H_{vap} \approx (90 \text{ J/K mol}) T_b \tag{9.9}$$

que es una expresión útil para obtener valores aproximados de los calores de vaporización de líquidos si se conocen sus temperaturas de ebullición.

La regla de Trouton no se cumple para líquidos asociados, tales como agua, alcoholes y aminas. Tampoco se cumple para sustancias con temperaturas de ebullición de 150 K o menores. La regla de Hildebrand, que analizaremos después, incluye estas sustancias de baja temperatura de ebullición, pero no líquidos asociados.

No existe una regla equivalente para las entropías de fusión en la temperatura de fusión. Para la mayoría de las sustancias, la entropía de fusión es mucho menor que la entropía de vaporización, generalmente en el intervalo de R a $4R$. Si las partículas que componen las sustancias son átomos, como en los metales, la entropía de fusión es casi igual a R. Si la molécula que compone a la sustancia es grande (por ejemplo, una cadena de hidrocarburos larga), la entropía de fusión puede ser de hasta 15 R.

9.4 INTERLUDIO MATEMATICO. OTRAS PROPIEDADES DE LAS DIFERENCIALES EXACTAS. REGLA CICLICA

La diferencial total de una función de dos variables $f(x, y)$ se expresa como

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy. \tag{9.10}$$

Como los coeficientes diferenciales $(\partial f/\partial x)$ y $(\partial f/\partial y)$ son funciones de x y de y, podemos expresar

$$M(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x}, \qquad N(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y}, \tag{9.11}$$

y la ecuación (9.10) se convierte en

$$df = M(x, y)\, dx + N(x, y)\, dy. \tag{9.12}$$

Para obtener la segunda derivada de la función $f(x, y)$ hay diversas posibilidades: $(\partial f/\partial x)$ puede diferenciarse para x, o para y, y lo mismo vale para $(\partial f/\partial y)$. Obtenemos

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial y\, \partial x}, \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial x\, \partial y}, \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}.$$

De estas cuatro, sólo tres son distintas. Puede demostrarse que para una función de varias variables, el orden de diferenciación para dos variables como x e y no importa y las derivadas cruzadas son iguales, esto es

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y\, \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x\, \partial y}. \tag{9.13}$$

Diferenciando la primera de las ecuaciones (9.11) para y, y la segunda para x, obtenemos

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y\, \partial x}, \qquad \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x\, \partial y}.$$

En virtud de la ecuación (9.13), estas dos ecuaciones dan como resultado

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}. \tag{9.14}$$

Debido a su relación con la diferencial total, ecuación (9.12), las derivadas de la ecuación (9.14) se denominan «derivadas cruzadas»:

$$df = M\, dx + N\, dy.$$

(Para simplificar la expresión, en todas las ecuaciones anteriores se eliminó en la derivada el subíndice que indica constancia de x o y.)

■ **EJEMPLO 9.1** Si escribimos la ecuación de la primera ley como $dU = đQ_{\text{rev}} - p\, dV$ y después utilizamos la ecuación (9.1), en la forma $đQ_{\text{rev}} = T\, dS$, la primera ley se convierte en

$$dU = T\, dS - p\, dV.$$

Aplicando la regla de las derivadas cruzadas en la ecuación (9.14), obtenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \tag{9.15}$$

La ecuación (9.15) forma parte de un grupo importante de ecuaciones llamado relaciones de Maxwell (analizaremos su significado más adelante, junto con el de los otros miembros del grupo). La igualdad de las derivadas cruzadas se usará con frecuencia en argumentos posteriores.

La regla dada por la ecuación (9.14) procede de que la expresión diferencial $M\, dx + N\, dy$ es la diferencial total de alguna función $f(x, y)$, esto es, $M\, dx + N\, dy$ es una expresión diferencial exacta. Lo inverso es también cierto. Por ejemplo, supongamos una expresión de la forma

$$R(x, y)\, dx + Q(x, y)\, dy. \tag{9.16}$$

Esta es una expresión diferencial exacta *si, y sólo si,*

$$\frac{\partial R}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}. \tag{9.17}$$

Si la ecuación (9.17) se cumple, entonces existirá alguna función de x e y, $g(x, y)$, para la cual

$$dg = R\, dx + Q\, dy.$$

Si la ecuación (9.17) no se cumple, entonces tal función $g(x, y)$ no existe y la expresión (9.16) es una diferencial inexacta.

9.4.1 Regla cíclica de derivación

Otra relación útil entre derivadas parciales es la regla cíclica. La diferencial total de una función $z(x, y)$ se expresa

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \tag{9.18}$$

Restringiremos la ecuación (9.18) a aquellas variaciones de x e y en las cuales el valor de z permanezca constante, $dz = 0$:

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y (\partial x)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x (\partial y)_z.$$

Dividiendo por $(\partial y)_z$, tenemos

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x.$$

Multiplicando por el recíproco del segundo término, $(\partial y/\partial z)_x$, obtenemos

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + 1.$$

Mediante un sencillo reordenamiento, se tiene

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1, \tag{9.19}$$

es decir, la regla cíclica. Por medio de una permutación cíclica se relacionan las variables del numerador x, y, z, con las del denominador y, z, x, y con los subíndices z, x, y. Si un grupo de tres variables está ligado mediante una relación funcional, las tres derivadas parciales satisfarán una relación del tipo de la ecuación (9.19). Como en muchas situaciones termodinámicas las variables de estado son funciones de otras dos variables, la ecuación (9.19) es de uso frecuente. Lo más bonito de una ecuación como la (9.19) es que no tenemos que memorizarla. Se escriben las tres variables en cualquier orden, x, y, z y debajo se escriben de nuevo en cualquier orden de manera que en las columnas no se repitan; solo hay dos posibilidades:

$$\begin{matrix} xyz, & xyz, \\ yzx, & zxy. \end{matrix}$$

La primera fila son los numeradores y la segunda los denominadores de las derivadas; los subíndices son fáciles de obtener, ya que en ninguna derivada aparece el mismo símbolo dos veces. Basándonos en los diagramas, expresamos

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1.$$

La primera expresión es la ecuación (9.19), la segunda es el recíproco de (9.19). Como el recíproco de -1 es también -1, es casi imposible expresar esta ecuación incorrectamente.

9.4.2 Una aplicación de la regla cíclica

Supongamos que las tres variables son la presión, la temperatura y el volumen. La regla cíclica será, utilizando las variables p, T, V:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1.$$

Por las definiciones de los coeficientes de expansión térmica y de compresibilidad, tenemos

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\kappa.$$

Si usamos las definiciones de α y κ, la regla cíclica será

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{1}{V\alpha}(-V\kappa) = -1,$$

de manera que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa}. \tag{9.20}$$

Disponiendo de la regla de la derivada cruzada y de la relación cíclica, podemos entonces transformar las ecuaciones de termodinámica a formas útiles.

EJERCICIOS

1. Para cada una de las siguientes funciones, calcúlense $\partial f/\partial x$, $\partial f/\partial y$ y verifíquese que las segundas derivadas mixtas son iguales. a) $x^2 + y^2$; b) xy; c) $x^2y^3 + 2x^3y^2 - 5x^5 + xy^4$; d) x/y; e) sen xy^2.
2. Pruébese cada una de las expresiones para decidir cuáles son diferenciales exactas. a) $2dx - 3dy$; b) $y\,dx + x\,dy$; c) $y\,dx - x\,dy$; d) $3x^2y\,dx + x^3\,dy$; e) $y^2\,dx + x^2\,dy$.
3. Si $z = xy^3$, calcúlese $(\partial y/\partial x)_z$. a) Directamente, resolviendo para y en función de z y x, y después diferenciando; b) utilizando la regla cíclica.

9.5 CAMBIOS DE ENTROPIA RELACIONADOS CON CAMBIOS EN LAS VARIABLES DE ESTADO

La ecuación que define a la entropía,

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}, \tag{9.21}$$

relaciona al cambio de entropía con un efecto, $đQ_{rev}$, en el entorno. Sería útil transformar esta ecuación para relacionar al cambio de entropía con cambios en los valores de las propiedades de estado del sistema. Esto es bastante fácil de hacer.

Si sólo se realiza trabajo presión-volumen, entonces, en una transformación reversible, tenemos $P_{op} = p$, la presión del sistema, y la primera ley se convierte en

$$đQ_{rev} = dU + p\,dV. \tag{9.22}$$

Dividiendo la ecuación (9.22) por T y usando la definición de dS, tenemos

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV, \tag{9.23}$$

que relaciona la variación de la entropía dS con variaciones de energía y volumen, dU y dV, y con la temperatura y la presión del sistema. La ecuación (9.23), una combinación de las leyes primera y segunda, es la ecuación fundamental de la termodinámica. Todos nuestros análisis de las propiedades de equilibrio de un sistema comenzarán con esta ecuación o con ecuaciones relacionadas directamente con ella.

Por el momento, es suficiente subrayar que los dos coeficientes diferenciales $1/T$ y p/T siempre son positivos. Según la ecuación (9.23), la entropía puede variar de dos maneras independientes: variando la energía o el volumen. Obsérvese especialmente que si el volumen permanece constante ($dV = 0$), un aumento de la energía (dU es $+$) implica un aumento de la entropía. Así mismo, cuando la energía es constante ($dU = 0$), un aumento del volumen conlleva un aumento de la entropía. Este comportamiento es una característica fundamental de la entropía. A volumen constante, la entropía aumenta cuando la energía aumenta. A energía constante, la entropía aumenta cuando el volumen aumenta.

En el laboratorio no se suele ejercer control directo sobre la energía del sistema. Como podemos controlar convenientemente la temperatura y el volumen, o la temperatura y la presión, es útil transformar la ecuación (9.23) en el conjunto más conveniente de variables T y V o T y p.

9.6 LA ENTROPIA COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA Y EL VOLUMEN

Si se considera la entropía como función de T y V, tenemos $S = S(T, V)$. La diferencial total será

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \tag{9.24}$$

Si se expresa dU en términos de dT y dV, la ecuación (9.23) puede llevarse a la forma de la ecuación (9.24). En estas variables,

$$dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \tag{9.25}$$

Con este valor de dU, la ecuación (9.23) es

$$dS = \frac{C_v}{T}dT + \frac{1}{T}\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]dV. \tag{9.26}$$

Como la ecuación (9.26) expresa la variación de la entropía en términos de variaciones de T y de V, debe ser idéntica a la ecuación (9.24), que representa lo mismo. Por esta identidad podemos expresar

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_v}{T}, \tag{9.27}$$

y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]. \tag{9.28}$$

Como C_v/T es siempre positivo (Sec. 9.2), la ecuación (9.27) expresa el hecho importante de que, a volumen constante, la entropía aumenta si la temperatura aumenta. Obsérvese que la dependencia de la entropía con la temperatura es simple, el coeficiente diferencial es la capacidad calorífica correspondiente dividida por la temperatura. Para un cambio finito de temperatura a volumen constante

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T}\, dT. \tag{9.29}$$

■ **EJEMPLO 9.2** Un mol de argón se calienta a volumen constante de 300 K a 500 K; $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$. Calcúlese el cambio de entropía para este cambio de estado.

$$\Delta S = \int_{300}^{500} \frac{\frac{3}{2}R}{T}\, dT = \tfrac{3}{2}R \ln \frac{500\ \text{K}}{300\ \text{K}} = 0{,}766R = 0{,}766(8{,}314\ \text{J/K mol}) = 6{,}37\ \text{J/K mol}.$$

Obsérvese que si se utilizaran 2 moles, C_v sería el doble y el cambio de entropía también sería el doble.

En constraste con la sencillez de la dependencia de la temperatura, la dependencia del volumen *a temperatura constante*, dada por la ecuación (9.28), es bastante complicada. Recordemos que la dependencia del volumen *a energía constante* [Ec. (9.23)] era muy simple. Podemos obtener una expresión más sencilla para la dependencia de la entropía del volumen en procesos isotérmicos por medio del siguiente procedimiento. Si diferenciamos la ecuación (9.27) en función del volumen a temperatura constante, obtenemos

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V\, \partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial C_v}{\partial V} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V\, \partial T}.$$

Hemos reemplazado en el segundo miembro C_v por $(\partial U/\partial T)_V$. Igualmente, si diferenciamos la ecuación (9.28) en función de la temperatura a volumen constante, obtenemos

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T\, \partial V} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial^2 U}{\partial T\, \partial V}\right] - \frac{1}{T^2}\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right].$$

No obstante, como S es una función de T y de V (dS es una diferencial exacta), las segundas derivadas cruzadas deben ser iguales; por tanto, tenemos

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V\, \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T\, \partial V},$$

o bien

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial T}\right) = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T\,\partial V}\right) - \frac{1}{T^2}\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right].$$

Aplicando la misma consideración a U, las segundas derivadas cruzadas son iguales; esto reduce la ecuación anterior a

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{9.30}$$

Comparando las ecuaciones (9.30) y (9.28), obtenemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{9.31}$$

La ecuación (9.31) es una expresión relativamente simple para la dependencia de la entropía con el volumen a temperatura constante, en función de una derivada, $(\partial p/\partial T)_V$, que es fácilmente mensurable para cualquier sistema. Por la ecuación (9.23), la regla cíclica, tenemos $(\partial p/\partial T)_V = \alpha/\kappa$. Con este resultado, obtenemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa}. \tag{9.32}$$

Como κ es positivo, el signo de esta derivada depende del signo de α. Para la gran mayoría de las sustancias, el volumen aumenta con la temperatura de manera que α es positivo. Entonces, de acuerdo con la ecuación (9.32), para la mayoría de las sustancias la entropía aumenta con el volumen. El agua entre 0 °C y 4 °C tiene valor negativo para α, constituyendo una excepción a la regla.

Las ecuaciones de esta sección pueden aplicarse a cualquier sustancia. Así, para cualquier sustancia puede expresarse la diferencial total de la entropía en función de T y V, en la forma

$$dS = \frac{C_v}{T}\,dT + \frac{\alpha}{\kappa}\,dV. \tag{9.33}$$

La dependencia de la entropía con el volumen a temperatura constante es despreciable en la mayoría de las situaciones prácticas, excepto para los gases.

9.7 LA ENTROPIA COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA Y LA PRESION

Si se considera la entropía como función de la temperatura y la presión, $S = S(T, p)$, la diferencial total se expresa como

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \tag{9.34}$$

Para poner la ecuación (9.23) en esta forma, introducimos la relación entre la energía y la entalpía en la forma $U = H - pV$; diferenciando, obtenemos

$$dU = dH - p\,dV - V\,dp.$$

Con este valor de dU en la ecuación (9.23), tenemos

$$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dp, \tag{9.35}$$

que es otra versión de la ecuación fundamental (9.23), que relaciona a dS con variaciones de entalpía y presión. Como vimos anteriormente, dH puede expresarse en función de dT y dp:

$$dH = C_p\,dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp. \tag{9.36}$$

Reemplazando este valor en la ecuación (9.35), se obtiene

$$dS = \frac{C_p}{T}dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]dp. \tag{9.37}$$

Como las ecuaciones (9.34) y (9.37) expresan dS en función de dT y dp, éstas deben ser idénticas. Comparándolas se demuestra que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \tag{9.38}$$

y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]. \tag{9.39}$$

Para toda sustancia, la razón C_p/T es siempre positiva. La ecuación (9.38) establece, por tanto, que a presión constante la entropía siempre aumenta con la temperatura. También aquí la dependencia de la entropía con la temperatura es simple, su derivada es la razón de la capacidad calorífica apropiada y la temperatura.

En la ecuación (9.39) tenemos una expresión bastante confusa para la dependencia de la entropía con la presión a temperatura constante. Para simplificar las cosas, establezcamos de nuevo la igualdad entre las segundas derivadas cruzadas. Diferenciando la ecuación (9.38) respecto a la presión a temperatura constante, se obtiene

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p\,\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial p\,\partial T}.$$

Esta igualdad se obtuvo reemplazando a la derecha $C_p = (\partial H/\partial T)_p$. De la misma manera, diferenciando la ecuación (9.39) respecto de la temperatura, se obtiene

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial p} = \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 H}{\partial T\,\partial p} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] - \frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right].$$

Igualando las derivadas cruzadas, tenemos

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial p\,\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial T\,\partial p} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right].$$

Como las segundas derivadas cruzadas de H también son iguales, la ecuación se reduce a

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{9.40}$$

Al combinar este resultado con la ecuación (9.39), tenemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha. \tag{9.41}$$

Para obtener la igualdad de la derecha se ha utilizado la definición de α. En la ecuación (9.41) tenemos una expresión para la dependencia de la entropía con la presión isotérmica en términos de las cantidades V y α, que son mensurables para cualquier sistema. La entropía puede expresarse en términos de la temperatura y la presión en la forma

$$dS = \frac{C_p}{T}\,dT - V\alpha\,dp. \tag{9.42}$$

9.7.1 Cambio de entropía de un líquido con la presión

Para los sólidos, $\alpha \approx 10^{-4}\,\mathrm{K}^{-1}$ o menor, mientras que para los líquidos, $\alpha \approx 10^{-3}\,\mathrm{K}^{-1}$ o menor. Supongamos que un líquido tiene un volumen molar de $100\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol} = 10^{-4}\,\mathrm{m}^3/\mathrm{mol}$. ¿Cuál es el cambio de entropía si la presión aumenta en 1 atm $= 10^5$ Pa a temperatura constante?

Como la temperatura es constante, escribimos $dT = 0$ en la ecuación (9.42) y obtenemos $dS = -V\alpha\,dp$. Como V y α son constantes, podemos sacarlas de la integral así,

$$\Delta S = -\int_{p_1}^{p_2} V\alpha\,dp = -V\alpha\,\Delta p = -(10^{-4}\,\mathrm{m}^3/\mathrm{mol})(10^{-3}\,\mathrm{K}^{-1})(10^5\,\mathrm{Pa})$$
$$= -0{,}01\ \mathrm{J/K\ mol}.$$

Para producir una disminución en la entropía de 1 J/K debe aplicarse una presión de al menos 100 atm al líquido. Como la variación de la entropía de un líquido o un sólido con la presión es tan pequeña, en general la ignoraremos por completo. Si la presión sobre un gas aumentara de 1 atm a 2 atm, el cambio de entropía correspondiente sería $\Delta S = -5{,}76$ J/K mol; la disminución es grande simplemente porque el volumen ha disminuido mucho. No podemos ignorar en un gas el cambio de entropía que acompaña a un cambio de presión.

9.8 DEPENDENCIA DE LA ENTROPIA CON LA TEMPERATURA

Hemos dirigido nuestra atención a buscar la simplicidad para la dependencia de la entropía con la temperatura, tanto a volumen como a presión constantes. Esta simplicidad se basa en la definición fundamental de entropía. Si el estado del sistema se describe en

términos de la temperatura y de cualquier otra variable independiente x, entonces la capacidad calorífica del sistema en una transformación reversible a x constante es, por definición, $C_x = (đQ_{rev})_x/dT$. Combinando esta ecuación con la definición de dS, a x constante, obtenemos,

$$dS = \frac{C_x}{T}dT \quad \text{o bien} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = \frac{C_x}{T}. \tag{9.43}$$

En consecuencia, con cualquier restricción, la dependencia de la entropía con la temperatura es simple; el coeficiente diferencial es siempre la capacidad calorífica correspondiente, dividida por la temperatura. En la mayoría de las aplicaciones prácticas, x es o V o p. Podemos considerar entonces como definiciones equivalentes de capacidades caloríficas

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \text{o bien} \quad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \tag{9.44}$$

■ **EJEMPLO 9.3** Se aumenta la temperatura de un mol de oro macizo de 25 °C a 100 °C a presión constante. $\bar{C}_p/(\text{J/K mol}) = 23{,}7 + 0{,}00519\,T$. Calcúlese ΔS para esta transformación.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}dT = \int_{298.15}^{373.15} \frac{(23{,}7 + 0{,}00519T)}{T}dT$$

$$= 23{,}7\int_{298.15}^{373.15}\frac{dT}{T} + 0{,}00519\int_{298.15}^{373.15}dT$$

$$= 23{,}7\ln\frac{373{,}15}{298{,}15} + 0{,}00519(373{,}15 - 298{,}15) = 5{,}318 + 0{,}389 = 5{,}71\ \text{J/K mol}.$$

9.9 CAMBIOS DE ENTROPIA EN EL GAS IDEAL

Las relaciones deducidas en las secciones anteriores pueden aplicarse a cualquier sistema. Estas tienen una forma particularmente simple al aplicarlas a un gas ideal, gracias a que en éstos la energía y la temperatura son variables equivalentes: $dU = C_v dT$. Al reemplazar este valor en la ecuación (9.23), obtenemos

$$dS = \frac{C_v}{T}dT + \frac{p}{T}dV. \tag{9.45}$$

Lo mismo se hubiese obtenido aplicando la ley de Joule, $(\partial U/\partial V)_T = 0$, en la ecuación (9.26). Para utilizar la ecuación (9.45), deben expresarse todas las cantidades como funciones de T y de V. Reemplazamos la presión por $p = nRT/V$ y la ecuación se convierte en

$$dS = \frac{C_v}{T}dT + \frac{nR}{V}dV. \tag{9.46}$$

Comparando la ecuación (9.46) con la (9.24), vemos que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V}. \tag{9.47}$$

Esta derivada es siempre positiva. En una transformación isotérmica, la entropía de un gas ideal aumenta al aumentar el volumen. La rapidez del aumento es menor para volúmenes grandes, ya que V está en el denominador.

Para una variación finita de estado, integramos la ecuación (9.46) a

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T}\, dT + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}.$$

Si C_v es una constante, la integración es

$$\Delta S = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right). \tag{9.48}$$

La entropía del gas ideal puede expresarse como función de T y p si usamos la propiedad del gas ideal, $dH = C_p\, dT$, con lo cual la ecuación (9.35) se reduce a

$$dS = \frac{C_p}{T}\, dT - \frac{V}{T}\, dp.$$

Utilizamos $V = nRT/p$ para expresar todo en términos de T y de p, de forma que

$$dS = \frac{C_p}{T}\, dT - \frac{nR}{p}\, dp. \tag{9.49}$$

Comparando esta ecuación con la (9.34), tenemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{nR}{p}, \tag{9.50}$$

lo cual demuestra que la entropía disminuye con el aumento isotérmico de la presión, resultado que debería esperarse por la dependencia de la entropía con el volumen. La ecuación (9.49) puede integrarse para un cambio finito de estado:

$$\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right), \tag{9.51}$$

donde C_p se ha tomado como una constante en la integración.

■ **EJEMPLO 9.4** Un mol de un gas ideal, $\bar{C}_p = \frac{5}{2}R$, inicialmente a 20 °C y 1 atm de presión, se transforma a 50 °C y 8 atm de presión. Calcúlese ΔS. Utilizando la ecuación (9.51), con $T_1 = 293{,}15$ K y $T_2 = 323{,}15$ K, tenemos

$$\Delta S = \tfrac{5}{2}R \ln\frac{323{,}15\ \text{K}}{293{,}15\ \text{K}} - R \ln\frac{8\ \text{atm}}{1\ \text{atm}} = \tfrac{5}{2}R(0{,}0974) - 2{,}079R$$

$$= -1{,}836R = -1{,}836(8{,}314\ \text{J/K mol}) = -15{,}26\ \text{J/K mol}.$$

Obsérvese que en este ejemplo, así como en los anteriores, es esencial expresar la temperatura en kelvins. Obsérvese también que en la segunda parte del problema donde están involucrando *sólo un cociente de presiones*, podemos utilizar cualquier unidad de presión siempre que ésta esté relacionada con el pascal por una constante multiplicativa. Al efectuar el cociente, el factor de conversión desaparecerá y por eso no es necesario introducirlo desde un principio.

9.9.1 Estado estándar para la entropía de un gas ideal

La ecuación (9.50) puede expresarse para un cambio de estado a temperatura constante como

$$d\bar{S} = -\frac{R}{p}\,dp.$$

Supóngase que integramos esta ecuación desde $p = 1$ atm hasta cualquier presión p. Entonces

$$\bar{S} - \bar{S}^\circ = -R \ln \left(\frac{p}{1 \text{ atm}}\right), \tag{9.52}$$

donde $\bar{S}^\circ$ es el valor de la entropía molar a 1 atm de presión; esta es la entropía estándar a la temperatura en cuestión.

Para evaluar numéricamente el logaritmo del segundo miembro de la ecuación (9.52), es indispensable expresar la presión en atmósferas. Entonces, la razón $(p/1 \text{ atm})$ será un número puro y es posible tomar el logaritmo. (Obsérvese que no es posible tomar el logaritmo de cinco naranjas.) La ecuación (9.52) suele abreviarse a la forma sencilla

$$\bar{S} - \bar{S}^\circ = -R \ln p. \tag{9.53}$$

Debe quedar bien entendido que en la ecuación (9.53) el valor de p es un número puro, obtenido al dividir la presión en atm por 1 atm.

La cantidad $\bar{S} - \bar{S}^\circ$ es la entropía molar a la presión p, respecto a una presión de 1 atm. La representación gráfica de $\bar{S} - \bar{S}^\circ$ para un gas ideal como función de la presión se indica en la figura 9.2(a). La razón de disminución de la entropía con la presión es grande a bajas presiones y pequeña a presiones altas. Existe una ventaja evidente si en este caso se representa $\bar{S} - \bar{S}^\circ$ *versus* $\ln p$ (Fig. 9.2b). La gráfica es lineal, pudiendo representarse un intervalo más amplio de presiones en una escala de longitud razonable.

9.10 TERCERA LEY DE LA TERMODINAMICA

Consideremos la transformación de un sólido a presión constante desde el cero absoluto hasta alguna temperatura T inferior a su temperatura de fusión:

$$\text{Sólido } (0 \text{ K}, p) \rightarrow \text{Sólido } (T, p).$$

Según la ecuación (9.38), la variación de entropía es

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT,$$

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT. \tag{9.54}$$

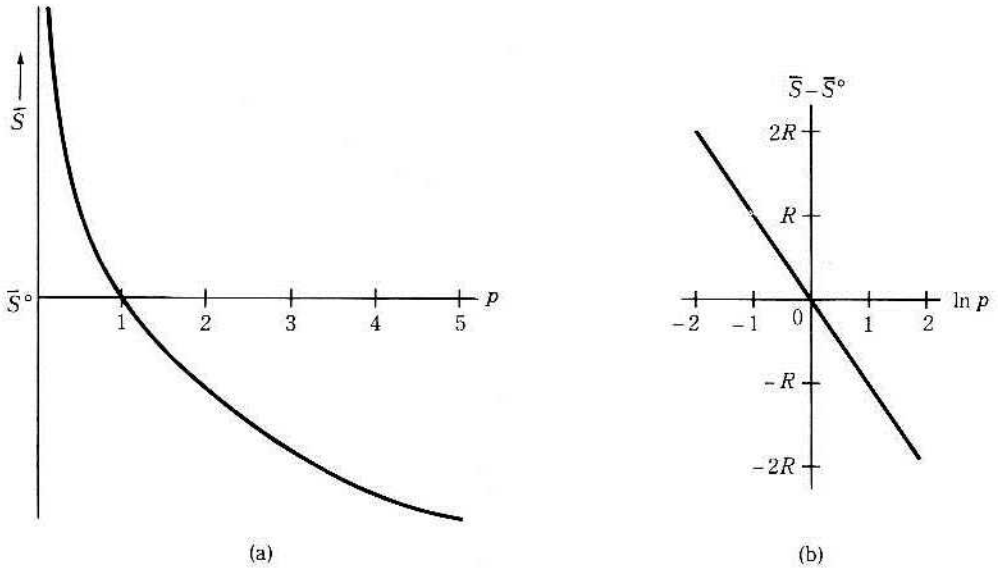


Fig. 9.2 (a) Entropía de un gas ideal como una función de la presión. (b) Entropía de un gas ideal *versus* ln p.

Como C_p es positivo, la integral de la ecuación (9.54) es positiva; por tanto, la entropía sólo puede aumentar con la temperatura. En consecuencia, a 0 K la entropía tiene su valor algebraico más pequeño posible S_0; la entropía a una temperatura mayor es mayor que S_0. En 1913, M. Planck sugirió que el valor de S_0 es cero para toda sustancia pura perfectamente cristalina. Esta es la tercera ley de la termodinámica: *La entropía de una sustancia pura perfectamente cristalina es cero en el cero absoluto de temperatura.*
Al aplicar la tercera ley de la termodinámica, la ecuación (9.54) se reduce a

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT, \tag{9.55}$$

donde S_T se denomina entropía de la tercera ley, o simplemente entropía, del sólido a la temperatura T y presión p. Si la presión es de 1 atm, se trata también de una entropía estándar S_T°. La tabla 9.1 es una selección de valores de la entropía para diversos tipos de sustancias.

Como un cambio de estado de agregación (fusión o vaporización) implica un aumento en la entropía, esta contribución debe incluirse en el cálculo de la entropía de un líquido o un gas. Para la entropía estándar de un líquido por encima del punto de fusión de la sustancia, tenemos

$$S_T^\circ = \int_0^{T_m} \frac{C_p^\circ(\mathrm{s})}{T}\, dT + \frac{\Delta H_{\mathrm{fus}}^\circ}{T_m} + \int_{T_m}^T \frac{C_p^\circ(\mathrm{l})}{T}\, dT. \tag{9.56}$$

Así mismo, para un gas sobre la temperatura de ebullición de la sustancia, tenemos

$$S_T^\circ = \int_0^{T_m} \frac{C_p^\circ(\mathrm{s})}{T}\, dT + \frac{\Delta H_{\mathrm{fus}}^\circ}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_p^\circ(\mathrm{l})}{T}\, dT + \frac{\Delta H_{\mathrm{vap}}^\circ}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p^\circ(\mathrm{g})}{T}\, dT. \tag{9.57}$$

Tabla 9.1
Entropías estándar a 298,15 K

Sustancia	$S^\circ_{298.15}/R$
Sólidos	
Una unidad, simples	
C (diamante)	0,286
Si	2,262
Sn (blanco)	6,156
Pb	7,79
Cu	3,987
Fe	3,28
Al	3,410
Ca	5,00
Na	6,170
K	7,779
Una unidad, complejos	
I_2	13,968
P_4	19,77
S_8 (rómbico)	30,842
C (grafito)	0,690
Dos unidades, simples	
SnO	6,876
PbS	11,0
HgO (rojo)	8,449
AgCl	11,57
FeO (wustita)	6,91
MgO	3,241
CaO	4,58
NaCl	8,68
KCl	9,93
KBr	11,53
KI	12,79
Dos unidades, complejos	
FeS_2 (pirita)	6,37
NH_4Cl	11,4
$CaCO_3$ (calcita)	11,2
$NaNO_3$	14,01
$KClO_3$	17,2
Tres unidades, simples	
SiO_2 (cuarzo α)	4,987
Cu_2O	11,20
Ag_2O	14,6
Na_2O	9,03
Cinco unidades, simples	
Fe_2O_3	10,51

Sustancia	$S^\circ_{298.15}/R$
Líquidos	
Hg	9,129
Br_2	18,3068
H_2O	8,4131
$TiCl_4$	30,35
CH_3OH	15,2
C_2H_5OH	19,3
Gases	
Monoatómicos	
He	15,1591
Ne	17,5856
Ar	18,6101
Kr	19,7213
Xe	20,3951
Diatómicos	
H_2	15,7041
HF	20,8872
HCl	22,4653
HBr	23,8844
HI	24,8340
Cl_2	26,8167
O_2	24,6604
N_2	23,0325
NO	25,336
CO	23,7607
Triatómicos	
H_2O	22,6984
O_3	28,72
NO_2	28,86
N_2O	26,43
CO_2	25,6996
Tetratómicos	
SO_3	30,87
NH_3	23,173
P_4	33,66
PCl_3	37,49
C_2H_2	24,15
Pentatómicos	
CH_4	22,389
SiH_4	24,60
SiF_4	33,995

Calculados a partir de los valores en las Notas Técnicas de NBS 270-3 a 270-8. U.S. Goverment Printing Office, 1968-81; y en núm. 28 CODATA Recommended Values for Thermodynamics 1977 (abril, 1978). International Council of Scientific Unions.

Si un sólido experimenta una transición cualquiera entre una forma cristalina y otra, debe incluirse también la entropía de la transición a la temperatura de equilibrio. Para calcular la entropía, deben medirse cuidadosamente las capacidades caloríficas de la sustancia en sus varios estados de agregación en el intervalo de temperaturas del cero absoluto a la temperatura de interés. Los valores de los calores y temperaturas de transición también deben medirse. Todas estas mediciones pueden realizarse calorimétricamente.

Se han efectuado mediciones de la capacidad calorífica de algunos sólidos a temperaturas muy bajas, unas cuantas centésimas de grado por arriba del cero absoluto. Sin embargo, esto no es común. En general, las mediciones de capacidades caloríficas se efectúan a una temperatura baja T', que suele encontrarse en el intervalo de 10 a 15 K. A tan bajas temperaturas, la capacidad calorífica de los sólidos obedece, exactamente, la ley «T-cúbica», de Debye; esto es,

$$C_v = aT^3, \tag{9.58}$$

donde a es una constante para cada sustancia. A estas temperaturas, C_p y C_v no son distinguibles, de manera que la ley de Debye se usa para evaluar la integral de C_p/T entre 0 K y la temperatura T' más baja de la medición. La constante a se determina partiendo del valor de $C_p(= C_v)$ medido en T'. Por la ley de Debye, $a = (C_p)_{T'}/T'^3$.

Para temperaturas mayores que T', la integral

$$\int_{T'}^{T} \frac{C_p}{T}\, dT = \int_{T'}^{T} C_p d(\ln T) = 2{,}303 \int_{T'}^{T} C_p d(\log_{10} T)$$

se evalúa gráficamente, representando ya sea C_p/T *versus* T, o C_p *versus* $\log_{10} T$. El área bajo la curva es el valor de la integral. En la figura 9.3, aparece la gráfica de C_p *versus* $\log_{10} T$ para un sólido entre 12 K y 298 K. Cuando el área total bajo la curva se multiplica por 2,303, obtenemos para $\bar{S}^{\circ}_{298.15} = 32{,}6$ J/K mol.

Para concluir, debemos mencionar que la primera formulación de la tercera ley de la termodinámica la hizo Nernst en 1906, *el teorema del calor de Nernst*, que establece que en cualquier reacción química que implique sólo sólidos puros cristalinos el cambio de entropía es cero a 0 K. Esta formulación es menos restrictiva que la de Planck.

La tercera ley de la termodinámica no tiene la generalidad que caracteriza a las otras leyes, ya que sólo se aplica a una clase especial de sustancias, las puras cristalinas. A pesar de esta restricción, su aplicación es muy útil. Las causas de las excepciones a esta ley se

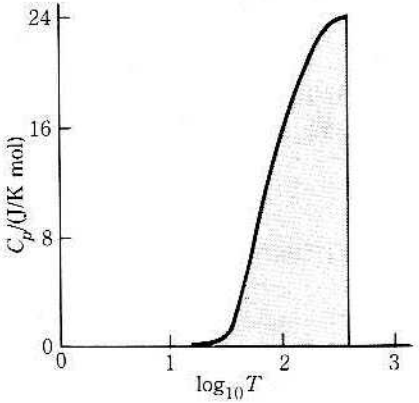


Fig. 9.3 Gráfica de C_p *versus* $\log_{10} T$.

podrán entender mejor después de estudiar la interpretación estadística de la entropía. Todas las excepciones de la tercera ley serán tratadas oportunamente.

Con relación a los valores de la entropía dados en la tabla 9.1 pueden hacerse los comentarios siguientes:

1. La entropía de los gases es mayor que la de los líquidos y, a su vez, la de éstos es mayor que la de los sólidos. Esta es una consecuencia de la ecuación (9.57).
2. La entropía de los gases aumenta logaritmicamente con la masa. Esto se ilustra por medio de los gases monoatómicos o por las series diatómicas HF, HCl, HBr, HI.
3. Al comparar gases con la misma masa (Ne, HF, H_2O), podemos observar el efecto de la capacidad calorífica rotacional. Dos grados de libertad rotacional añaden $3{,}302R = 27{,}45$ J/K mol al pasar de Ne a HF; una rotación adicional en el H_2O en comparación con el HF añade $1{,}811R = 15{,}06$ J/K mol. Similarmente, H_2O y NH_3 tienen prácticamente la misma entropía. (Ambos tienen tres grados de libertad rotacional.) Para moléculas con la misma masa y la misma capacidad calorífica pero diferente forma, la molécula más simétrica tiene la menor entropía, los ejemplos definidos son pocos, pero podemos comparar N_2 con CO y NH_3 con CH_4.
4. En el caso de sólidos que constan estructuralmente de una unidad simple, la capacidad calorífica es tan sólo vibracional. Un sólido cuyos enlaces son fuertes (una alta energía de cohesión) presenta frecuencias características altas (en el sentido de la Sec. *4.13) y por tanto, capacidad calorífica y entropía bajas. El silicio tiene una energía de cohesión menor (también frecuencias vibracionales bajas debido a su mayor masa), y por tanto, una mayor entropía.
5. Los sólidos conformados por dos, tres, ..., unidades simples tienen entropías que son aproximadamente dos, tres, ..., veces mayores que los compuestos por una unidad simple. La entropía por partícula se mantiene casi igual.
6. Cuando se trata de una sola unidad compleja, las fuerzas de van der Waals (fuerzas cohesivas muy bajas) unen al sólido. La entropía es, por ende, alta. Téngase en cuenta que las masas de los ejemplos dados en la tabla son muy grandes.
7. Cuando en el cristal se presentan unidades complejas, la entropía es también alta, pues la capacidad calorífica es más grande, debido a los grados de libertad adicionales asociados con estas unidades.

9.11 CAMBIOS DE ENTROPIA EN REACCIONES QUIMICAS

La variación de la entropía estándar en una reacción química se calcula a partir de datos tabulados de manera análoga a la variación estándar de la entalpía. Sin embargo, hay una diferencia importante, a los valores de la entropía estándar de los elementos *no* se les asigna un valor convencional cero. Por la tercera ley se conocen los valores característicos de la entropía de cada elemento a 25 °C y 1 atm de presión. Como un ejemplo, en la reacción

$$Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3H_2O(l),$$

la variación de entropía estándar está dada por

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{(\text{final})} - S^\circ_{(\text{inicial})}. \qquad (9.59)$$

Entonces

$$\Delta S^\circ = 2\bar{S}^\circ(\text{Fe, s}) + 3\bar{S}^\circ(H_2O, \text{l}) - \bar{S}^\circ(Fe_2O_3, \text{s}) - 3\bar{S}^\circ(H_2, \text{g}). \tag{9.60}$$

A partir de los valores en la tabla 9.1, para esta reacción a 25 °C, obtenemos

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= R[2(3{,}28) + 3(8{,}4131) - 10{,}51 - 3(15{,}7041)] \\ &= -25{,}82R = -25{,}82(8{,}314 \text{ J/K mol}) = -214{,}7 \text{ J/K mol.}\end{aligned}$$

Debido a que la entropía de los gases es mucho mayor que la entropía de las fases condensadas, en esta reacción hay una disminución pronunciada de la entropía, pues un gas, el hidrógeno, reacciona para formar materiales condensados. A la inversa, en las reacciones donde se producen gases a expensas de materiales condensados, se presenta un gran aumento de la entropía.

$$Cu_2O(s) + C(s) \longrightarrow 2Cu(s) + CO(g) \qquad \Delta S^\circ_{298} = +158 \text{ J/K mol.}$$

A partir del valor de ΔS° para una reacción a cualquier temperatura determinada T_0, el valor a cualquier otra temperatura es fácil de obtener aplicando la ecuación (9.38):

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{productos}) - S^\circ(\text{reactivos}).$$

Diferenciando esta ecuación en función de la temperatura a presión constante, tenemos

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \Delta S^\circ}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial S^\circ(\text{productos})}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S^\circ(\text{reactivos})}{\partial T}\right)_p \\ &= \frac{C_p^\circ(\text{productos})}{T} - \frac{C_p^\circ(\text{reactivos})}{T} = \frac{\Delta C_p^\circ}{T}.\end{aligned} \tag{9.61}$$

Si escribimos esta ecuación en forma diferencial, al integrar entre la temperatura de referencia T_0 y cualquier otra temperatura T, tenemos

$$\begin{aligned}\int_{T_0}^{T} d(\Delta S^\circ) &= \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_p^\circ}{T}\, dT; \\ \Delta S_T^\circ &= \Delta S_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_p^\circ}{T}\, dT,\end{aligned} \tag{9.62}$$

que es aplicable a cualquier reacción química, siempre que en el intervalo de temperaturas de T_0 a T, los reactivos o los productos no experimenten una variación en su estado de agregación.

9.12 ENTROPIA Y PROBABILIDAD

La entropía de un sistema en un estado definido puede relacionarse con lo que se llama probabilidad de ese estado del sistema. Para llegar a esta relación o para definir lo que se entiende por probabilidad de un estado, es necesario poseer algún modelo estructural

del sistema. Por el contrario, la definición de la entropía partiendo de la segunda ley no necesita de modelo estructural alguno, la definición no depende en lo más mínimo de si el sistema está compuesto de átomos y moléculas o si está conformado por papeles viejos y bates de béisbol. Postularemos, por simplicidad, que el sistema está compuesto por un gran número de partículas pequeñas o moléculas.

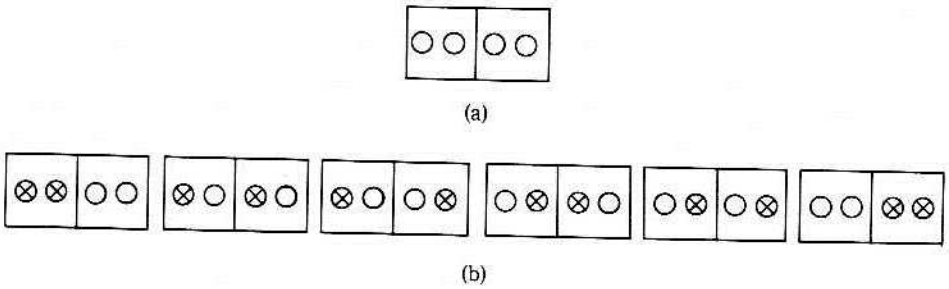
Imaginemos la situación siguiente: un salón grande es sellado y evacuado por completo. En un rincón hay una pequeña caja que contiene gas a presión atmosférica. Se retiran los lados de la caja y las moléculas del gas quedan en libertad para salir a la habitación. Al cabo de un tiempo, observamos que el gas se ha distribuido uniformemente en ésta. En el instante en que se abrió la caja, cada molécula del gas tenía posición y velocidad definidas desde el punto de vista clásico. Un instante cualquiera después de que el gas ha llenado la habitación, la posición y la velocidad de cada molécula tienen valores que están relacionados en una forma complicada con los valores de las posiciones y velocidades de todas las moléculas en el instante en que se abrió la caja. Imaginemos ahora que en un momento posterior cada componente de la velocidad de cada molécula se invierte. Entonces, las moléculas sólo invertirán su movimiento original, y después de un periodo de tiempo el gas se juntará en el rincón de la habitación donde se encontraba originalmente sellado en la caja.

Lo extraño es que no hay razón para suponer que el movimiento determinado que condujo a la dispersión del gas en la habitación sea más probable que el mismo movimiento invertido, el que llevó al gas a juntarse en una esquina de la habitación. Si esto es así, ¿por qué nunca observamos que el aire de una habitación se junte en una porción determinada de la habitación? El hecho de que nunca observemos algunos movimientos del sistema, que son inherentemente tan probables como los que observamos, se conoce como *paradoja de Boltzmann.*

Esta paradoja se resuelve de la siguiente manera. Es cierto que un movimiento de las moléculas exactamente determinado es tan probable como otro movimiento también exactamente determinado. Pero también es cierto que de todos los movimientos posibles exactamente determinados de un grupo de moléculas, el número total de los que llevan a una ocupación uniforme del espacio disponible es enormemente mayor que el número de movimientos que conducen a la ocupación de sólo una pequeña parte del espacio disponible. Por tanto, aunque todos los movimientos individuales de un sistema tienen la misma probabilidad, la probabilidad de encontrar un espacio uniformemente es proporcional al número total de movimientos que se producen en esta situación. En consecuencia, la posibilidad de observar una ocupación uniforme es muchísimo mayor comparada con la probabilidad de cualquier otra situación.

Es difícil imaginar el movimiento detallado de una partícula y mucho más el de muchas partículas. Afortunadamente, para los cálculos no tendremos que tratar con los movimientos de las partículas, sino con el número de posibilidades de distribución en un volumen dado. Un ejemplo sencillo es suficiente para mostrar la probabilidad de una distribución uniforme en comparación con una no uniforme.

Supongamos un conjunto de cuatro celdas, cada una de las cuales puede contener una bola. Dividimos ahora el conjunto en dos; cada mitad tiene dos celdas, como se muestra en la figura 9.4(a). Colocamos dos bolas en las celdas; son posibles las disposiciones indicadas en la figura 9.4(b) (○ indica una celda vacía, ⊗ una celda ocupada). De las seis disposiciones, cuatro corresponden a una ocupación uniforme, esto es, una en cada mitad de la caja. La probabilidad de una ocupación uniforme es, en consecuencia, $\frac{4}{6} = \frac{2}{3}$. La probabilidad de encontrar las dos bolas a un lado de la caja es $\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$. La probabilidad para cualquier disposición *particular* es $\frac{1}{6}$. Sin embargo, cuatro disposiciones particulares son uniformes, mientras que dos no lo son.



(a)

(b)

Figura 9.4

Supongamos que hay ocho celdas y dos bolas; el número total de disposiciones es 28. De estas 28 disposiciones, 16 corresponden a una bola en cada mitad de la caja. La probabilidad de una distribución uniforme es, por tanto, $\frac{16}{28} = \frac{4}{7}$. Es fácil demostrar que, a medida que el número de celdas aumenta indefinidamente, la probabilidad de encontrar una bola en una mitad de la caja y la otra en la otra mitad se aproxima al valor $\frac{1}{2}$.

Es conveniente establecer ahora qué tiene que ver todo esto con la entropía. La entropía de un sistema en un estado específico puede definirse en términos del número de arreglos posibles de las partículas que componen el sistema y que están en consonancia con el estado del sistema. Cada arreglo posible se conoce como una *configuración* del sistema. De acuerdo con Boltzmann, definimos la entropía por medio de la ecuación

$$S = k \ln \Omega, \tag{9.63}$$

donde k es la constante de Boltzmann, $k = R/N_A$, y Ω es el número de configuraciones posibles del sistema en consonancia con el estado específico del mismo. Como la probabilidad de un estado específico del sistema es proporcional al número de configuraciones que lo constituyen, está claro por la ecuación (9.63) que la entropía depende del logaritmo de la probabilidad del estado.

Calculemos ahora la entropía para dos situaciones del ejemplo anterior.

Situación 1. Las dos bolas se encuentran en la mitad izquierda de la caja. Sólo hay un arreglo (configuración) que produce esta situación, entonces $\Omega = 1$ y

$$S_1 = k \ln (1) = 0.$$

La entropía de este estado es cero.

Situación 2. Las dos bolas pueden encontrarse en cualquier parte de la caja. Como hemos visto, hay seis arreglos correspondientes a esta situación, por tanto, $\Omega = 6$ y

$$S_2 = k \ln (6).$$

El aumento de entropía relacionado con la expansión del sistema de dos a cuatro celdas, será

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= k \ln 6 \qquad \text{para 2 bolas} \\ &= \tfrac{1}{2} k \ln 6 \qquad \text{para 1 bola.} \end{aligned}$$

Este resultado puede generalizarse al caso de una caja con N celdas. ¿Cuántos arreglos son posibles para dos bolas en N celdas? Hay N posibilidades para colocar la primera bola; por cada elección para la primera bola hay $N - 1$ posibilidades para la segunda bola. El número total de arreglos de 2 bolas en N celdas parece ser $N(N - 1)$. Sin embargo, como no podemos distinguir entre la bola 1 en la posición x, la bola 2 en la posición y y el arreglo bola 1 en y, bola 2 en x, este número debe dividirse por 2 para obtener el número de arreglos distintos; por tanto,

$$\Omega_1 = \frac{N(N-1)}{2}.$$

De acuerdo con la ecuación (9.63), la entropía de este sistema es

$$S_1 = k \ln [\tfrac{1}{2}N(N-1)].$$

Si aumentamos el número de celdas disponibles para N', entonces $\Omega_2 = \frac{1}{2}N'(N' - 1)$ y

$$S_2 = k \ln [\tfrac{1}{2}N'(N'-1)].$$

El aumento de entropía asociado con el aumento del número de celdas de N a N' es

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \left[\frac{N'(N'-1)}{N(N-1)}\right]. \tag{9.64}$$

Si $N' = 4$ y $N = 2$, el resultado concuerda con el obtenido antes para la expansión de 2 a 4 celdas.

Se obtiene una aplicación más instructiva de la ecuación (9.64) si suponemos que tanto N como N' son muy grandes, de manera que $N - 1$ pueda reemplazarse por N, y $N' - 1$ por N'. La ecuación (9.64) se convierte en

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{N'}{N}\right)^2 = 2k \ln \left(\frac{N'}{N}\right). \tag{9.65}$$

Si nos preguntamos a qué situación física puede aplicarse esta colocación aleatoria de las bolas, viene a la mente el gas ideal. En el gas ideal, la posición de una molécula en cualquier instante es pura casualidad. La proximidad de otras moléculas no afecta la posibilidad de que la molécula se encuentre donde está. Si aplicamos la ecuación (9.65) a un gas ideal, las bolas serían las moléculas y el número total de celdas sería proporcional al volumen ocupado por el gas. Entonces, $N'/N = V'/V$ y la ecuación (9.65) se convierte en

$$\Delta S \text{ (dos moléculas)} = 2k \ln \left(\frac{V'}{V}\right), \qquad \Delta S \text{ (una molécula)} = k \ln \left(\frac{V'}{V}\right).$$

Como $N_A k = R$, la constante de los gases, para un mol, tenemos

$$\Delta S \text{ (un mol)} = R \ln \left(\frac{V'}{V}\right), \tag{9.66}$$

lo cual es idéntico al segundo término de la ecuación (9.48), que expresa el aumento de entropía que acompaña la expansión isotérmica de un mol de gas ideal de un volumen V a otro V'.

Desde el punto de vista de esta definición estructural y estadística de la entropía, la expansión isotérmica de un gas aumenta la entropía, pues hay más posibilidades para distribuir un número dado de moléculas en un volumen grande que en uno pequeño. Como la probabilidad de un estado es proporcional al número de distribuciones posibles de las moléculas en ese estado, el gas tiene más posibilidad de encontrarse en ese estado en un volumen grande que en uno pequeño. Si suponemos que el estado de equilibrio de un gas es aquel de mayor probabilidad, es comprensible entonces por qué en una habitación el gas no se concentra jamás en un rincón. El gas logra su estado más probable ocupando el máximo de volumen disponible. El estado de equilibrio corresponde al de máxima probabilidad consistente con las restricciones del sistema y, por tanto, presenta una entropía máxima.

9.13 FORMA GENERAL PARA OMEGA

Para calcular el número de arreglos de tres partículas en N celdas, procedemos como antes. Para la primera partícula hay N posibilidades, $N - 1$ para la segunda y $N - 2$ para la tercera. Esto parece dar un total de $N(N - 1)(N - 2)$ arreglos, pero al igual que antes, no podemos distinguir entre arreglos que sólo son permutaciones de las tres partículas entre las celdas x, y, z. Estas permutaciones son 3!: $xyz, xzy, yxz, yzx, zxy, zyx$. Por tanto, el número de configuraciones para tres partículas en N celdas es

$$\Omega = \frac{N(N - 1)(N - 2)}{3!}. \tag{9.67}$$

De nuevo, si el número N de celdas es mucho más grande que el número de partículas, para tres partículas tenemos

$$\Omega = \frac{N^3}{3!}.$$

De este resultado aproximado podemos deducir que para N_a partículas, si N es mucho mayor que N_a, entonces, aproximadamente,

$$\Omega = \frac{N^{N_a}}{N_a!}. \tag{9.68}$$

Por otra parte, si necesitamos la forma exacta para Ω, podemos generalizar la ecuación (9.67) para N_a partículas como

$$\Omega = \frac{N(N - 1)(N - 2)(N - 3)\cdots(N - N_a + 1)}{N_a!}.$$

Si multiplicamos esta última ecuación por $(N - N_a)!$ tanto en el numerador como en el denominador, la ecuación se reduce a

$$\Omega = \frac{N!}{N_a!(N - N_a)!}. \tag{9.69}$$

Basado en la ecuación (9.68) es fácil calcular el aumento de la entropía correspondiente a un aumento del número de celdas de N a N'. Para N celdas,

$$S = k[\ln N^{N_a} - \ln (N_a!)],$$

mientras que para N' celdas,

$$S' = k[\ln N'^{N_a} - \ln (N_a!)].$$

El valor de ΔS es

$$\Delta S = S' - S = N_a k \ln\left(\frac{N'}{N}\right).$$

Como antes, tomamos la razón $N'/N = V'/V$, y si $N_a = N_A$, la ecuación se convierte en

$$\Delta S = R \ln\left(\frac{V'}{V}\right),$$

que es idéntica a la ecuación (9.66).

9.14 DISTRIBUCION DE ENERGIA

Es bastante fácil trasladar en concepto la situación de bolas dispuestas en celdas a la situación física del ordenamiento de las moléculas en pequeños elementos de volumen. Obtenemos la distribución espacial de las moléculas disponiéndolas en elementos de volumen. El problema de la distribución espacial se simplificó considerablemente mediante la suposición implícita de que, como máximo, hay una molécula en un elemento de volumen dado.

El problema de trasladar la disposición de bolas en celdas a una distribución energética es tan sólo algo más difícil. Supongamos que cualquier molécula puede tener un valor de energía entre cero e infinito. Subdividimos el intervalo total de energías en pequeños compartimientos de anchura $d\epsilon$ que designamos, empezando por el de menor energía, por ϵ_1, ϵ_2, ϵ_3, ..., como en la figura 9.5. La distribución de la energía se describe especificando el número de moléculas n_1 que tienen energías tales que corresponden al primer compartimiento, el número n_2 al segundo, y así sucesivamente.

Consideremos un conjunto de N moléculas para las cuales la distribución de energía está descrita por los números n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, ... ¿De cuántas maneras puede lograrse esta distribución particular? Para comenzar, supongamos que existen tres moléculas en ϵ_1, hay N maneras de escoger la primera molécula, $(N - 1)$ para elegir la segunda y $(N - 2)$ para la tercera. Por tanto, existen $N(N - 1)(N - 2)$ maneras de seleccionar tres de las N moléculas. Sin embargo, no importa el orden en que se escojan, se obtiene la misma distribución con las moléculas 1, 2 y 3, aunque se escojan en el orden 123, 132, 213, 231, 312 ó 321. Debemos dividir el número total de selecciones por 3! para obtener el número de maneras distinguibles de selección,

$$\frac{N(N - 1)(N - 2)}{3!}.$$

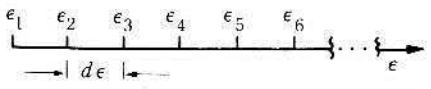


Fig. 9.5 División del intervalo de energía en compartimentos.

Supongamos que existen dos moléculas en el segundo compartimiento, éstas deben escogerse entre las $N - 3$ moléculas restantes. La primera puede escogerse de $N - 3$ maneras, la segunda de $N - 4$ maneras. Nuevamente, el orden no interesa, entonces dividimos por 2!. El número de maneras diferentes de seleccionar las dos moléculas en el segundo compartimiento es

$$\frac{(N-3)(N-4)}{2!}.$$

El número total de maneras de escoger tres moléculas en el primer compartimiento y dos moléculas en el segundo, es el producto de estas expresiones:

$$\frac{N(N-1)(N-2)(N-3)(N-4)}{3!2!}.$$

Entonces hallamos cuántas maneras hay de elegir el número de moléculas en el tercer compartimiento a partir de las $N - 5$ moléculas restantes, y así sucesivamente. Una repetición del procedimiento nos permite llegar al resultado final para Ω, es decir, el número total de maneras que existen de colocar n_1 moléculas en el compartimiento 1, n_2 moléculas en el compartimiento 2, ...:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1!\, n_2!\, n_3!\, n_4! \ldots}. \tag{9.70}$$

El valor de Ω, el número de configuraciones para una distribución particular, dado por la ecuación (9.70), parece bastante prohibitivo. Sin embargo, para obtener la información requerida no lo necesitamos demasiado. La relación entre la entropía resultante de la distribución de moléculas en un intervalo de energías y el número de configuraciones está dada por $S = k \ln \Omega$. Si Ω es muy grande, la entropía será grande. Por la ecuación (9.70), es evidente que cuanto más pequeñas sean las poblaciones de los compartimientos $n_1, n_2, n_3, \ldots$, mayor será el valor de Ω. Por ejemplo, si cada compartimiento contiene sólo una molécula, o está vacío, los factores del denominador serán 0! ó 1!; por tanto, el denominador será la unidad y $\Omega = N!$. Esto correspondería al valor máximo de Ω e igualmente al valor máximo posible de la entropía. Obsérvese que en esta situación las moléculas están esparcidas holgadamente en todo el intervalo de energía, por lo cual una distribución amplia de energías significa una entropía alta.

Por el contrario, si consideramos el caso de que todas las moléculas excepto una se encuentren en el primer nivel, entonces

$$\Omega = \frac{N!}{(N-1)!\, 1!\, 0!\, 0! \cdots} = N.$$

Si N es grande, entonces N es mucho más pequeña que $N!$ y la entropía en este caso será mucho más pequeña que para una distribución amplia.

Para lograr una entropía alta, las moléculas tratarán de esparcirse en una distribución de energías lo más amplia posible, al igual que las moléculas de un gas ocupan el máximo de espacio disponible. La distribución espacial está limitada por las paredes del recipiente. La distribución de energías tiene una limitación análoga. En un estado específico, un sistema tiene un valor fijo para su energía total. Partiendo de la distribución, este valor es

$$U = n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3 + n_4\epsilon_4 + \cdots.$$

Es evidente que el sistema puede no tener muchas partículas en los compartimientos de alta energía, pues la distribución produciría un valor de la energía por encima del valor fijo en ese estado particular. Esta restricción limita mucho el número de configuraciones. Sin embargo, el valor de Ω alcanza uno máximo de acuerdo con la restricción de que la suma total de la energía no puede sobrepasar el valor fijo U. Las moléculas se distribuirán en un intervalo de energía de amplitud consistente con la energía fija total del sistema.

Si la energía del sistema aumenta, la distribución puede hacerse más amplia, el número de configuraciones y la entropía del sistema aumentan. Esta es una interpretación estadística del hecho ilustrado por la ecuación fundamental (9.12):

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{p}{T}\,dV,$$

de la que obtenemos el coeficiente diferencial

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}.$$

Ya anotamos en la sección 9.5 que este coeficiente es siempre positivo. Por el momento observemos solamente la concordancia entre el signo de este coeficiente y el argumento estadístico que establece que un aumento en la energía aumenta el número de configuraciones y la entropía.

Las dos posibilidades fundamentales para variar la entropía de un sistema, expresadas por la ecuación fundamental, se interpretan como las dos formas de alcanzar una distribución más amplia. Aumentando el volumen, la distribución espacial se amplía, y aumentando la energía, la distribución energética también se amplía. La distribución más amplia es la más probable, ya que puede lograrse en un mayor número de arreglos.

Ahora es fácil comprender por qué la entropía de los líquidos y los sólidos se mantiene casi sin variación al cambiar la presión. El volumen de los materiales condensados se altera tan poco por una variación de la presión que la anchura de la distribución espacial permanece casi igual. Así, el valor de la entropía sigue siendo casi el mismo.

Podemos entender también los fenómenos de la expansión adiabática reversible de un gas, en la cual $đQ_{\text{rev}} = 0$, por tanto, $dS = 0$. Como el volumen del gas aumenta, la distribución espacial se hace más amplia y, por consiguiente, aumenta esta parte de la entropía. Si la variación total de entropía debe ser cero, la distribución de las energías debe ser más estrecha. Esto corresponde a una disminución de la energía que se refleja en un descenso de la temperatura del gas. El trabajo producido en una expansión adiabática de este tipo se logra a expensas de una disminución de la energía del sistema.

En el capítulo 4 se analizó en detalle la distribución de Maxwell de las energías cinéticas. Encontramos que la energía promedio está dada por $\frac{3}{2}RT$. Por tanto, un aumento de la temperatura corresponde a un aumento de la energía del gas; esto debe también corresponder a una distribución más amplia de energías. Allí se hizo hincapié en la ampliación de la distribución de la energía correspondiente a un aumento de la temperatura.

Por lo dicho, parece razonable suponer que la dirección de los cambios naturales es aquella que tiende a aumentar la probabilidad del sistema. Es posible, por tanto, que las transformaciones naturales impliquen un aumento en la entropía del sistema. Esto no es estrictamente cierto. En una transformación natural, están envueltos tanto el sistema como el entorno. Por tanto, en cualquier cambio natural, el universo *debe* alcanzar un estado de mayor probabilidad y, por ende, de mayor entropía. En una transformación natural, la entropía del sistema puede disminuir si en el entorno hay un aumento de la entropía

que compense con holgura la disminución en el sistema. La variación de la entropía en una transformación es una poderosa guía para definir la dirección natural de transformación.

9.15 ENTROPIA DE MEZCLADO Y EXCEPCIONES A LA TERCERA LEY DE LA TERMODINAMICA

La tercera ley de la termodinámica sólo es aplicable a aquellas sustancias que presentan una configuración completamente ordenada en el cero absoluto de temperatura. En un cristal puro, por ejemplo, los átomos están localizados en un patrón exacto de los sitios de una malla. Si calculamos el número de configuraciones de N átomos localizados en N sitios, encontramos que aunque hay $N!$ formas de acomodar los átomos, puesto que son idénticos, estos arreglos difieren sólo en el orden en que se escogieron los átomos. Como los arreglos no son perceptibles, debemos dividir entre $N!$, y obtenemos $\Omega = 1$ para un cristal perfectamente ordenado. Por tanto, la entropía es

$$S = k \ln (1) = 0.$$

Supongamos que disponemos diferentes tipos de átomos A y B en las N posiciones de un cristal. Si el número de átomos A es N_a y el número de átomos B es N_b, entonces $N_a + N_b = N$, el número total de posiciones. ¿De cuántas maneras perceptibles se podrán elegir N_a posiciones para los átomos A y N_b posiciones para los B? Este número está dado por la ecuación (9.70):

$$\Omega = \frac{N!}{N_a!\, N_b!}. \tag{9.71}$$

La entropía del cristal mezclado es

$$S = k \ln \frac{N!}{N_a! N_b!}. \tag{9.72}$$

Para evaluar esta expresión, utilizamos la aproximación de Stirling: cuando N es muy grande, entonces

$$\ln N! = N \ln N - N. \tag{9.73}$$

La expresión para la entropía se convierte en

$$S = k(N \ln N - N - N_a \ln N_a + N_a - N_b \ln N_b + N_b).$$

Como $N = N_a + N_b$, tenemos

$$S = -k(N_a \ln N_a + N_b \ln N_b - N \ln N).$$

Pero $N_a = x_a N$ y $N_b = x_b N$, donde x_a es la fracción mol de A y x_b es la fracción mol de B. Así, la expresión para la entropía se reduce a

$$S_{\text{mez}} = -Nk(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b). \tag{9.74}$$

Como los términos entre paréntesis de la ecuación (9.74) son negativos (el logaritmo de una fracción es negativo), la entropía del cristal mezclado es positiva. Si imaginamos que el cristal mezclado está formado a partir del cristal puro A y el cristal puro B, entonces, para el proceso de mezclado

$$A \text{ puro} + B \text{ puro} \longrightarrow \text{cristal mezclado.}$$

El cambio de entropía es

$$\Delta S_{\text{mez}} = S \text{ (cristal mezclado)} - S \text{ (}A\text{ puro)} - S \text{ (}B\text{ puro).}$$

Las entropías de los cristales puros son cero, de modo que la ΔS de la mezcla es simplemente

$$\Delta S_{\text{mez}} = -Nk(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b), \tag{9.75}$$

y es una cantidad positiva.

Como cualquier cristal impuro tiene por lo menos la entropía de mezcla en el cero absoluto, esta entropía no puede ser cero; una sustancia de este tipo no obedece la tercera ley de la termodinámica. Algunas sustancias químicamente puras no cumplen el requisito de ordenamiento cristalino perfecto en el cero absoluto de temperatura. Ejemplos clásicos son el monóxido de carbono, CO, y el óxido nítrico, NO. En los cristales de CO y de NO, la orientación de algunas moléculas es distinta que la de otras. En un cristal perfecto de CO todas las moléculas deberían estar alineadas con el oxígeno apuntando hacia el norte y el carbón hacia el sur, por ejemplo. En el cristal real, los dos extremos de la molécula están orientados al azar, esto es, como si se hubiesen mezclado dos tipos de monóxido de carbono, mitad y mitad. La entropía molar de la mezcla sería

$$\begin{aligned}\Delta S &= -N_A k(\tfrac{1}{2} \ln \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} \ln \tfrac{1}{2}) = N_A k \ln 2 \\ &= R \ln 2 = 0{,}693R = 5{,}76 \text{ J/K mol.}\end{aligned}$$

El valor real de la entropía residual del monóxido de carbono cristalino es $0{,}55R = 4{,}6$ J/K mol. En apariencia, el mezclado no es al 50 %. En el caso del NO, la entropía residual es $0{,}33R = 2{,}8$ J/K mol, que es casi la mitad de 5,76 J/K mol. Esto se explica por la observación de que las moléculas en el cristal de NO son dímeros, $(NO)_2$. Por tanto, un mol de NO contiene sólo $\frac{1}{2}N_A$ moléculas dobles; esto reduce la entropía residual en un factor de dos.

En el hielo aparece una entropía residual en el cero absoluto, debido a la aleatoriedad en los enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua en el cristal. Se ha calculado la entropía residual y concuerda con la observada.

Se ha encontrado que el hidrógeno cristalino tiene una entropía residual de $0{,}750R = 6{,}23$ J/K mol en el cero absoluto de temperatura. Esta entropía no es el resultado del desorden en el cristal, sino de una distribución en varios estados cuánticos. El hidrógeno común es una mezcla de orto- y para- hidrógeno, que tienen diferentes valores de momento angular del espín nuclear total. Como consecuencia de esta diferencia, la energía rotacional del orto-hidrógeno a bajas temperaturas no tiende a cero como la del para-hidrógeno, sino a un valor finito. El orto-hidrógeno puede estar en uno cualquiera de nueve estados de la misma energía, mientras que el para-hidrógeno existe en un solo estado. Como resultado de la mezcla de los dos tipos de hidrógeno y de la distribución del orto-hidrógeno en nueve estados energéticos diferentes, el sistema tiene una aleatoriedad y,

por tanto, una entropía residual. El para-hidrógeno puro, al existir en un estado único a baja temperatura, no tendría entropía residual y obedecería la tercera ley. El orto-hidrógeno puro estaría distribuido en nueve estados en el cero absoluto y tendría una entropía residual.

Por lo planteado anteriormente, es evidente que las sustancias vítreas o amorfas tendrán una configuración aleatoria de sus partículas constituyentes y poseerán una entropía residual en el cero absoluto. La tercera ley se cumple, según lo expuesto, sólo para sustancias cristalinas puras. Debe hacerse restricción final en la aplicación de la tercera ley: la sustancia debe estar en un estado cuántico único. Esta última restricción tendría en cuenta la dificultad que se presenta en el caso del hidrógeno.

PREGUNTAS

9.1 ¿Bajo qué circunstancias se cumple $\Delta S = \Delta H/T$?

9.2 El teorema de Green en el plano (consúltese cualquier libro de cálculo) establece que

$$\oint df = \int_A dx\,dy\left[\frac{\partial^2 f}{\partial x\,\partial y} - \frac{\partial^2 f}{\partial y\,\partial x}\right].$$

Esto significa que la integral de la diferencial de una función $f(x, y)$ sobre una trayectoria cíclica es igual a la integral, sobre el área encerrada A, de la diferencia de las derivadas cruzadas mostradas. Utilícese este teorema para demostrar que la ecuación (9.13) se cumple cuando f es una función termodinámica de estado.

9.3 El valor negativo de α para el agua entre 0 °C y 4 °C se atribuye al rompimiento de una parte de la estructura de enlace de hidrógeno en la transición del sólido al líquido. ¿En qué nos puede ayudar esta idea a racionalizar la variación de S con V para el agua en este intervalo de temperatura?

9.4 Explíquese la dirección de las diferencias de las entropías estándar para los miembros de cada una de las parejas a) C (diamante) y C (grafito); b) Ar y F_2; c) NH_3 y PC_3.

9.5 ¿Por qué es útil la tercera ley?

9.6 Compárense y contrástense los cambios de entropía para compresiones a) isotérmica reversible y b) adiabática reversible de un gas ideal. Explíquese en función de las distribuciones espacial y energética.

PROBLEMAS

9.1 La temperatura de un mol de un gas ideal aumenta de 100 K a 300 K; $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$.

a) Calcúlese ΔS si el volumen es constante.
b) Calcúlese ΔS si la presión es constante.
c) ¿Cuál sería el valor de ΔS si se utilizaran tres moles en lugar de un mol?

9.2 Un mol de hidrógeno gaseoso se calienta a presión constante desde 300 K a 1500 K.

a) Calcúlese el cambio de entropía para esta transformación utilizando los valores de capacidad calorífica de la tabla 7.1.
b) La entropía estándar de la tercera ley para el hidrógeno a 300 K es 130,592 J/K mol. ¿Cuál es la entropía del hidrógeno a 1500 K?

9.3 Un sólido monoatómico tiene una capacidad calorífica $C_p = 3{,}1R$. Calcúlese el aumento de la entropía de un mol de este sólido si la temperatura aumenta, a presión constante, de 300 K a 500 K.

9.4 Para el aluminio, $\bar{C}_p/(\text{J/K mol}) = 20{,}67 + 12{,}38 \times 10^{-3}T$.
a) ¿Cuál es el ΔS si un mol de aluminio se calienta de 25 °C a 200 °C?
b) Si $\bar{S}^\circ_{298} = 28{,}35$ J/K mol, ¿cuál es la entropía del aluminio a 200 °C?

9.5 Dada la capacidad calorífica del aluminio en el problema 9.4, calcúlese la capacidad calorífica promedio del aluminio en el intervalo de 300 K a 400 K.

9.6 A la temperatura de ebullición, 35 °C, el calor de vaporización del MoF_6 es 25,1 kJ/mol. Calcúlese $\Delta S^\circ_{\text{vap}}$.

9.7 a) A la temperatura de transición, 95,4 °C, el calor de transición de azufre rómbico a monoclínico es 0,38 kJ/mol. ¿Cuál es la entropía de transición?
b) En la temperatura de fusión, 119 °C, el calor de fusión del azufre monoclínico es 1,23 kJ/mol. Calcúlese la entropía de fusión.
c) Los valores dados en a) y b) son para un mol de S, o sea, para 32 g; sin embargo, la molécula en el azufre cristalino y líquido es S_8. Conviértanse los valores dados en a) y b) a los correspondientes para S_8. (Los valores resultantes son más representativos que las magnitudes comunes para las entropías de fusión y transición.)

9.8 a) ¿Cuál es la variación de entropía si un mol de agua se calienta a presión constante desde 0 °C hasta 100 °C; $\bar{C}_p = 75{,}291$ J/K mol.
b) La temperatura de fusión es 0 °C y el calor de fusión es 6,0095 kJ/mol. La temperatura de ebullición es 100 °C y el calor de vaporización es 40,6563 kJ/mol. Calcúlese ΔS para la transformación

$$\text{hielo (0 °C, 1 atm)} \longrightarrow \text{vapor (100 °C, 1 atm)}.$$

9.9 A 25 °C y 1 atm, la entropía del agua líquida es 69,950 J/K mol. Calcúlese la entropía del vapor de agua a 200 °C y 0,5 atm. Los datos son: $\bar{C}_p(\text{l})/(\text{J/K mol}) = 75{,}291$, $\bar{C}_p(\text{g})/(\text{J/K mol}) = 33{,}577$, $\Delta H^\circ_{\text{vap}} = 40{,}6563$ kJ/mol en el punto de ebullición, 100 °C. Puede suponerse que el vapor es un gas ideal.

9.10 La entropía estándar para el plomo a 25 °C es $\bar{S}^\circ_{298} = 64{,}80$ J/K mol. La capacidad calorífica del plomo sólido es: $\bar{C}_p(\text{s})/(\text{J/K mol}) = 22{,}13 + 0{,}01172T + 0{,}96 \times 10^5 T^{-2}$. El punto de fusión es 327,4 °C y el calor de fusión es 4770 J/mol. La capacidad calorífica del plomo líquido es $C_p(\text{l})/(\text{J/K mol}) = 32{,}51 - 0{,}00301T$.
a) Calcúlese la entropía estándar del plomo líquido a 500 °C.
b) Calcúlese el ΔH al pasar plomo sólido de 25 °C a plomo líquido, a 500 °C.

9.11 A partir de los datos para el grafito: $\bar{S}^\circ_{298} = 5{,}74$ J/K mol y $\bar{C}_p/(\text{J/K mol}) = -5{,}293 + 58{,}609 \times 10^{-3}T - 432{,}24 \times 10^{-7}T^2 + 11{,}510 \times 10^{-9}T^3$, calcúlese la entropía molar del grafito a 1500 K.

9.12 Entre 0 °C y 100 °C el mercurio líquido tiene un valor de $C_p/(\text{J/K mol}) = 30{,}093 - 4{,}944 \times 10^{-3}T$. Si un mol de mercurio se lleva de 0 °C a 100 °C a presión constante, calcúlese ΔH y ΔS.

9.13 Un mol de un gas ideal se expande isotérmicamente hasta duplicar su volumen inicial.
a) Calcúlese ΔS.
b) ¿Cuál sería el valor de ΔS si se duplicara isotérmicamente el volumen de cinco moles de un gas ideal?

9.14 Un mol de monóxido de carbono se transforma de 25 °C y 5 atm a 125 °C y 2 atm. Si $\bar{C}_p/R = 3{,}1916 + 0{,}9241 \times 10^{-3}T - 1{,}410 \times 10^{-7}T^2$, calcúlese ΔS. Supóngase que el gas es ideal.

9.15 Un mol de un gas ideal, $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$, se transforma de 0 °C y 2 atm a −40 °C y 0,4 atm. Calcúlese ΔS para este cambio de estado.

9.16 Un mol de un gas ideal, inicialmente a 25 °C y 1 atm, se transforma a 40 °C y 0,5 atm. En la transformación se producen 300 J de trabajo en el entorno. Si $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$, calcúlense Q, ΔU, ΔH y ΔS.

9.17 Un mol de un gas de van der Waals a 27 °C se expande isotérmica y reversiblemente desde 0,020 m^3 hasta 0,060 m^3. Para el gas de van der Waals, $(\partial U/\partial V)_T = a/\bar{V}^2$, $a = 0{,}556$ Pa m^6/mol^2, $b = 64 \times 10^{-6}$ m^3/mol. Calcúlense Q, W, ΔU, ΔH y ΔS para la transformación.

9.18 Considérese un mol de gas ideal, $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$, en el estado inicial: 300 K, 1 atm. Para cada transformación, de a) a g), calcúlense Q, W, ΔU, ΔH y ΔS; compárese ΔS con Q/T.

a) El gas se calienta a 400 K a volumen constante.
b) El gas se calienta a 400 K a presión constante, 1 atm.
c) El gas se expande isotérmica y reversiblemente hasta que la presión disminuye a $\frac{1}{2}$ atm.
d) El gas se expande isotérmicamente contra una presión externa constante de $\frac{1}{2}$ atm hasta que la presión del gas alcanza el valor de $\frac{1}{2}$ atm.
e) El gas se expande isotérmicamente contra una presión de oposición nula (expansión de Joule) hasta que la presión del gas es de $\frac{1}{2}$ atm.
f) El gas se expande adiabáticamente contra una presión constante de $\frac{1}{2}$ atm hasta que la presión final es de $\frac{1}{2}$ atm.
g) El gas se expande adiabática y reversiblemente hasta una presión final de $\frac{1}{2}$ atm.

9.19 Se proporcionan los valores de $\bar{C}_p$ como una función de la temperatura para el cinc metálico. Calcúlese $\bar{S}^\circ$ para el cinc a 100 K.

T/K	$\bar{C}_p$/(J/K mol)	T/K	$\bar{C}_p$/(J/K mol)	T/K	$\bar{C}_p$/(J/K mol)
1	0,000720	10	0,1636	50	11,175
2	0,001828	15	0,720	60	13,598
3	0,003791	20	1,699	70	15,426
4	0,00720	25	3,205	80	16,866
6	0,01895	30	4,966	90	18,108
8	0,0628	40	8,171	100	19,154

9.20 Ajústense los datos entre 0 y 4 K del problema 9.19 a la curva: $\bar{C}_v = \gamma T + aT^3$. El primer término es una contribución del gas electrónico dentro del metal. [*Sugerencia:* Para encontrar las constantes γ y a, se reordena la expresión como $\bar{C}_p/T = \gamma + aT^2$, y se grafica $\bar{C}_p/T$ *versus* T^2 o se hace un ajuste por mínimos cuadrados. (Véase Apéndice I, Sec. A-I-7.)]

9.21 El sílice, SiO_2, tiene una capacidad calorífica dada por

$$\bar{C}_p(\text{cuarzo } \alpha, \text{s})/(\text{J/K mol}) = 46{,}94 + 34{,}31 \times 10^{-3}T - 11{,}30 \times 10^{5}T^{-2}.$$

El coeficiente de expansión térmica es $0{,}3530 \times 10^{-4}\ K^{-1}$. El volumen molar es 22,6 cm^3/mol. Si el estado inicial es 25 °C y 1 atm y el estado final es 225 °C y 1000 atm, calcúlese ΔS para un mol de sílice.

9.22 Para el agua líquida a 25 °C, $\alpha = 2{,}07 \times 10^{-4}\ K^{-1}$. La densidad puede tomarse como 1,00 g/cm^3. Un mol de agua líquida se comprime isotérmicamente, 25 °C, de 1 atm a 1000 atm. Calcúlese ΔS,

a) suponiendo que el agua es incompresible; esto es, $\kappa = 0$;
b) suponiendo que $\kappa = 4{,}53 \times 10^{-5}\ atm^{-1}$.

9.23 Para el cobre, a 25 °C, $\alpha = 0{,}492 \times 10^{-4}\ K^{-1}$ y $\kappa = 0{,}78 \times 10^{-6}\ atm^{-1}$; la densidad es 8,92 g/cm^3. Calcúlese ΔS para la compresión isotérmica de un mol de cobre desde 1 atm hasta 1000 atm en las mismas dos condiciones del problema 9.22.

9.24 En el límite, $T = 0$ K, se sabe empíricamente que el valor del coeficiente de expansión térmica de los sólidos tiende a cero como un límite. Muéstrese que, como consecuencia, la entropía es independiente de la presión a 0 K, de forma que no es necesario especificar la presión para establecer la tercera ley.

9.25 Considérese la expresión:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - V\alpha\, dp.$$

Supóngase que para el agua, $\bar{V} = 18\ \text{cm}^3/\text{mol}$, $\bar{C}_p = 75{,}3\ \text{J/K mol}$ y $\alpha = 2{,}07 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}$. Calcúlese la disminución de temperatura que tiene lugar si el agua a 25 °C y 1000 atm de presión es llevada reversible y adiabáticamente a 1 atm de presión. Supóngase $\kappa = 0$.

9.26 Demuéstrese que $(\partial\alpha/\partial p)_T = -(\partial\kappa/\partial T)_p$.

9.27 En un vaso Dewar (aislamiento adiabático) se agregan 20 g de hielo a −5 °C a 30 g de agua a +25 °C. Si las capacidades caloríficas son $C_p(H_2O, l) = 4{,}18$ J/K g y $C_p(H_2O, s) = 2{,}09$ J/K g, ¿cuál es el estado final del sistema? (La presión es constante.) $\Delta H_{\text{fusión}} = 334$ J/g. Calcúlese ΔS y ΔH para la transformación.

9.28 ¿Cuántos gramos de agua a 25 °C deben añadirse a un vaso Dewar que contiene 20 g de hielo a −5 °C para satisfacer las condiciones de a) a d)? Calcúlese el cambio de entropía en cada caso.

a) La temperatura final es −2 °C, todo el agua se congela.
b) La temperatura final es 0 °C, la mitad del agua se congela.
c) La temperatura final es 0 °C, la mitad del hielo se funde.
d) La temperatura final es 10 °C, todo el hielo se funde.

Predígase el signo de ΔS en cada caso antes de hacer el cálculo. (Utilícense los datos del Problema 9.27.)

9.29 Veinte gramos de vapor a 120 °C y 300 g de agua líquida a 25 °C se introducen en un frasco aislado. La presión permanece a 1 atm todo el tiempo. Si $C_p(H_2O, l) = 4{,}18$ J/K g, $C_p(H_2O, g) = 1{,}86$ J/K g, y $\Delta H_{\text{vap}} = 2257$ J/g a 100 °C.

a) ¿Cuál es la temperatura final del sistema y qué fase o fases están presentes?
b) Calcúlese ΔS para la transformación.

9.30 Un lingote de cobre con masa de 1 kg y una capacidad calorífica promedio de 0,39 J/K g, se encuentra a una temperatura de 500 °C.

a) Si el lingote se enfría bruscamente en agua, ¿qué masa de agua a 25 °C debe utilizarse para que el estado final del sistema consista en agua líquida, vapor y cobre sólido a 100 °C, con la mitad del agua convertida en vapor? La capacidad calorífica del agua es 4,18 J/K g y el calor de vaporización, 2257 J/g.
b) ¿Cuál es el ΔS de esta transformación?

9.31 Esquematícense los posibles arreglos imperceptibles de

a) dos bolas en seis celdas,
b) cuatro bolas en seis celdas.
c) ¿Cuál es la probabilidad de la distribución uniforme en cada caso?

9.32 Supóngase que tres moléculas indistinguibles se distribuyen entre tres niveles de energía. Las energías de los niveles son: 0, 1, 2 unidades.

a) ¿Cuántas configuraciones son posibles si no hay restricción en la energía de las tres moléculas?
b) ¿Cuántas configuraciones son posibles si la energía total de las tres moléculas se fija en una unidad?
c) Encuéntrese el número de configuraciones si la energía total es de dos unidades y calcúlese el aumento de entropía que acompaña al aumento de energía de una a dos unidades.

9.33 Supóngase que tenemos N bolas indistinguibles que deben distribuirse en N_c celdas.

a) ¿Cuántas configuraciones hay, si no importa que haya más de una bola en cada celda?
b) ¿Cuántas configuraciones corresponden a las distribuciones con no más de una bola por celda?

c) Utilizando los resultados de a) y b), calcúlese la probabilidad de que en un grupo de 23 personas no haya dos que cumplan años el mismo día.

9.34 El orto-hidrógeno puro puede existir en cualquiera de nueve estados cuánticos en el cero absoluto. Calcúlese la entropía de esta mezcla de nueve «tipos» de orto-hidrógeno; cada uno tiene una fracción mol de $\frac{1}{9}$.

9.35 La entropía de una mezcla binaria respecto a sus componentes puros está dada por la ecuación (9.74). Como $x_a + x_b = 1$, determínese la entropía en función sólo de x_a o x_b, y demuéstrese que la entropía es un máximo cuando $x_a = x_b = \frac{1}{2}$. Calcúlense los valores de S_{mez} para $x_a = 0$, 0,2, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8 y 1. Represéntese S_{mez} como una función de x_a.

10

Espontaneidad y equilibrio

10.1 CONDICIONES GENERALES PARA EL EQUILIBRIO Y LA ESPONTANEIDAD

Tratemos ahora de deducir qué características distinguen las transformaciones irreversibles (reales) de las reversibles (ideales). Empezamos preguntando, ¿qué relación existe entre la variación de entropía en una transformación y el flujo irreversible de calor que la acompaña? En cada etapa de una transformación reversible, el sistema se aleja sólo infinitesimalmente del equilibrio. El sistema se transforma, pero aun así permanece en equilibrio durante un cambio reversible de estado. Las condiciones para la reversibilidad son, por consiguiente, condiciones de equilibrio. Según la ecuación definitoria de dS, la condición de reversibilidad es que

$$T dS = đQ_{\text{rev}}. \tag{10.1}$$

Por tanto, la ecuación (10.1) es la condición de equilibrio.

La condición, en el caso de un cambio irreversible de estado, es la desigualdad de Clausius (8.44) que expresamos en la forma

$$T dS > đQ. \tag{10.2}$$

Las transformaciones irreversibles son cambios reales, naturales o espontáneos. Nos referiremos a las transformaciones en dirección natural como cambios espontáneos y a la desigualdad (10.2) como la condición de espontaneidad. Las dos relaciones (10.1) y (10.2) pueden combinarse en una sola

$$T dS \geq đQ, \tag{10.3}$$

donde el signo de igualdad implica un valor reversible para $đQ$.

Aplicando la primera ley en la forma $đQ = dU + đW$, la relación (10.3) puede expresarse como

$$T dS \geq dU + đW$$

o bien

$$-dU - đW + TdS \geq 0. \tag{10.4}$$

Se incluyen todas las clases de trabajo; $đW = P_{op}dV + đW_a$. Reemplazando este valor, (10.4) se transforma en

$$-dU - P_{op}dV - đW_a + TdS \geq 0. \tag{10.5}$$

Tanto (10.4) como (10.5) expresan la condición de equilibrio (=) y de espontaneidad (>) para una transformación en función de las variaciones en las propiedades del sistema dU, dV, dS y de la cantidad de trabajo $đW$ o $đW_a$ asociada con la transformación.

10.2 CONDICIONES DE EQUILIBRIO Y ESPONTANEIDAD CON RESTRICCIONES

Las ecuaciones (10.4) y (10.5) pueden expresarse de una forma más sencilla teniendo en cuenta las combinaciones de restricciones que impone el laboratorio. Consideraremos por separado los conjuntos de restricciones.

10.2.1 Transformaciones en un sistema aislado

En un sistema aislado, $dU = 0$, $đW = 0$, $đQ = 0$, entonces la relación (10.4) se convierte en

$$dS \geq 0. \tag{10.6}$$

En la sección 8.14 se analizó detalladamente esta exigencia para un sistema aislado, donde se demostró que en tal sistema la entropía sólo puede crecer hasta lograr un máximo en el equilibrio.

De la relación (10.6) se deduce que un sistema aislado en equilibrio debe tener la misma temperatura en todas sus partes. Supóngase que se divide un sistema aislado en dos partes, α y β. Si una cantidad de calor positiva, $đQ_{rev}$, se transfiere reversiblemente de la región α a la región β, tendremos

$$dS_\alpha = \frac{-đQ_{rev}}{T_\alpha} \qquad \text{y} \qquad dS_\beta = \frac{đQ_{rev}}{T_\beta}.$$

El cambio total de entropía es

$$dS = dS_\alpha + dS_\beta = \left(\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\alpha}\right)đQ_{rev}.$$

Si este flujo de calor ha de ocurrir espontáneamente, entonces por la relación (10.6) $dS > 0$. Como $đQ_{rev}$ es positivo, esto implica que

$$\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\alpha} > 0 \qquad \text{o bien} \qquad T_\alpha > T_\beta.$$

Se deduce que el calor fluye espontáneamente de la región de mayor temperatura, α, a la de menor temperatura, β. Además, $dS = 0$ en el equilibrio. Esto requiere que

$$T_\alpha = T_\beta.$$

Esta es la condición de equilibrio térmico. Un sistema en equilibrio debe tener la misma temperatura en todas sus partes.

10.2.2 Transformaciones a temperatura constante

Si un sistema es objeto de un cambio de estado isotérmico, $T\,dS = d(TS)$, y la relación (10.4) puede escribirse como

$$\begin{aligned} -dU + d(TS) &\geq đW, \\ -d(U - TS) &\geq đW. \end{aligned} \tag{10.7}$$

La combinación de variables $U - TS$ aparece con tanta frecuencia que se le da un símbolo especial, A. Por definición,

$$A \equiv U - TS. \tag{10.8}$$

Al ser una combinación de otras funciones de estado, A es una función de estado del sistema; A se denomina la *energía de Helmholtz* del sistema†. La relación (10.7) se reduce a la forma

$$-dA \geq đW, \tag{10.9}$$

o, por integración,

$$-\Delta A \geq W. \tag{10.10}$$

La relación (10.10) nos da el significado de A. El trabajo producido en una transformación isotérmica es igual o menor que la disminución en la función trabajo. El signo igual se aplica cuando las transformaciones son reversibles, entonces el máximo trabajo obtenible en una transformación isotérmica de estado es igual a la disminución de la energía de Helmholtz. Este valor máximo del trabajo incluye todas las formas de trabajo producidas en la transformación.

10.2.3 Transformaciones a temperatura y presión constantes

El sistema está sujeto a una presión constante, $P_{op} = p$, la presión de equilibrio del sistema. Como p es una constante, $p\,dV = d(pV)$. Como la temperatura es constante, $T\,dS = d(TS)$. La relación (10.5) se convierte en

$$\begin{aligned} -[dU + d(pV) - d(TS)] &\geq đW_a, \\ -d(U + pV - TS) &\geq đW_a. \end{aligned} \tag{10.11}$$

† En tiempos, A se conocía por varios nombres: función trabajo, función trabajo máximo, función de Helmholtz, energía libre de Helmholtz o simplemente energía libre. La convención de la IUPAC es emplear el símbolo A y llamarla *energía de Helmholtz*.

La combinación de variables $U + pV - TS$ aparece con frecuencia y se designa por el símbolo especial G. Por definición,

$$G \equiv U + pV - TS = H - TS = A + pV. \tag{10.12}$$

Al estar compuesta por propiedades de estado del sistema, G es una propiedad de estado y se denomina *energía de Gibbs* del sistema, aunque es más frecuente denominarla *energía libre* del sistema†.

Empleando la ecuación (10.12), la relación (10.11) se convierte en

$$-dG \geq dW_a, \tag{10.13}$$

o, mediante integración,

$$-\Delta G \geq W_a. \tag{10.14}$$

Atendiendo a la igualdad en (10.14), tenemos

$$-\Delta G = W_{a,\text{rev}}, \tag{10.15}$$

que nos revela una propiedad importante de la energía de Gibbs; la disminución en la energía de Gibbs ($-\Delta G$) asociada con un cambio de estado a T y p constantes, es igual al trabajo máximo $W_{a,\text{rev}}$ por encima del trabajo de expansión que se obtiene en la transformación. Debido a (10.14), el trabajo obtenido en cualquier transformación real es menor que la disminución de la energía de Gibbs que acompaña al cambio de estado a T y p constantes.

Si quiere apreciarse el trabajo W_a en el laboratorio, la transformación debe realizarse en un dispositivo que permita la producción del trabajo. El ejemplo químico más común es la celda electroquímica. Si se vierte cinc granulado en una solución de sulfato de cobre, se precipita el cobre metálico y el cinc se disuelve según la reacción

$$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}.$$

Evidentemente, el único trabajo que se realiza cuando se verifica la reacción de esta manera es trabajo de expansión y es muy pequeño. La misma reacción química puede realizarse de otra manera para que produzca una cantidad de trabajo eléctrico $W_a = W_{\text{el}}$. En la celda de Daniell, que aparece en la figura 17.1, se sumerge un electrodo de cinc en una solución de sulfato de cinc y un electrodo de cobre en una solución de sulfato de cobre. Las soluciones están en contacto eléctrico mediante un tabique poroso que evita su mezcla. La celda de Daniell puede producir trabajo eléctrico W_{el}, que está relacionado con la disminución de la energía de Gibbs, $-\Delta G$, de la reacción química por la relación (10.14). Si el funcionamiento de la pila es reversible, el trabajo eléctrico producido es igual a la disminución de la energía de Gibbs. El funcionamiento de la pila electroquímica se analizará con detalle en el capítulo 17.

Cualquier transformación espontánea *puede* disponerse para que produzca, además del trabajo de expansión, algún otro tipo de trabajo, pero no requiere necesariamente una

† En el pasado, G se conoció como función de Gibbs, energía libre de Gibbs o simplemente energía libre. La convención de la IUPAC es emplear G como símbolo y llamarla *energía de Gibbs*. Al emplear tablas de datos termodinámicos, debe tenerse en cuenta que algunas emplean el símbolo F para la energía de Gibbs. Desafortunadamente, en el pasado también se utilizó F como símbolo para A. Al emplear cualquier tabla de datos lo mejor es asegurarse de qué significan los símbolos.

disposición tal. Por el momento, nos interesan aquellas transformaciones que no están dispuestas para realizar tipos especiales de trabajo; en estos casos, $đW_a = 0$, y la condición de equilibrio y espontaneidad para la transformación a p y T constantes, relación (10.14), se convierte en

$$-dG \geq 0, \tag{10.16}$$

o, cuando la variación es finita,

$$-\Delta G \geq 0. \tag{10.17}$$

Tanto (10.16) como (10.17) exigen que disminuya la energía de Gibbs en cualquier transformación real a T y p constantes. Si la energía libre disminuye, ΔG es negativa y $-\Delta G$ positiva. En tal sistema pueden seguir ocurriendo transformaciones espontáneas mientras la energía de Gibbs del sistema pueda disminuir, esto es, *hasta que la energía de Gibbs del sistema no alcanza un valor mínimo.* El sistema en equilibrio tiene un valor mínimo para la energía de Gibbs. Esta condición de equilibrio está expresada por el signo de igualdad en (10.16): $dG = 0$, la condición matemática común usual para un valor mínimo.

De los varios criterios de equilibrio y espontaneidad, utilizaremos más los que tienen que ver con dG o ΔG, simplemente porque la mayoría de las reacciones químicas y transformaciones de fase se verifican con las condiciones de T y p constantes. Si podemos calcular la variación de la energía de Gibbs para una transformación, el signo algebraico de ΔG nos indica si la transformación puede ocurrir o no en la dirección que imaginamos. Hay tres posibilidades:

1. ΔG es $-$, la transformación puede ocurrir de forma espontánea o natural;
2. $\Delta G = 0$, el sistema está en equilibrio respecto a esta transformación, o
3. ΔG es $+$, la dirección natural es opuesta a la supuesta para la transformación (la transformación no es espontánea).

El tercer caso se ilustra mejor con un ejemplo. Supóngase que queremos saber si el agua puede fluir cuesta arriba. La transformación puede expresarse

$$H_2O\,(\text{nivel bajo}) \rightarrow H_2O\,(\text{nivel alto}) \qquad (T \text{ y } p \text{ constantes}).$$

El valor ΔG para esta transformación se calculó y resultó positivo. Se deduce que, según está expresada, esta transformación no es natural y la natural espontánea es la opuesta. Si no existen impedimentos artificiales, el agua fluirá de un nivel alto a uno bajo. ΔG para el agua que desciende es de igual magnitud, pero de signo opuesto al calculado, suponiendo que fluye hacia arriba. Las transformaciones para las cuales ΔG es positivo, expresan situaciones tan raras como el flujo del agua hacia arriba, una bola de acero que rebota sobre la superficie del agua, un automóvil que fabrica gasolina con agua y dióxido de carbono al ser empujado por la calle.

10.3 SINTESIS

Por la comparación de las transformaciones reales con las reversibles, llegamos a la desigualdad de Clausius, $dS > đQ/T$, la cual nos brinda un criterio para transformaciones reales o espontáneas. Mediante manipulaciones algebraicas se dio a este criterio una expresión más sencilla en función de la variación de entropía o de la variación de dos nuevas

funciones A y G. Examinando los signos algebraicos de ΔS, ΔA o ΔG para la transformación en cuestión, podemos decidir si es espontánea o no. Al mismo tiempo, obtenemos la condición de equilibrio de la transformación. En la tabla 10.1 se resumen estas condiciones de espontaneidad y equilibrio. Para nuestros propósitos utilizaremos más las del último renglón, pues las restricciones $W_a = 0$, T y p constantes son las de uso más frecuente en el laboratorio.

Tabla 10.1

Restricción	Condición de espontaneidad		Condición de equilibrio	
Ninguna	$-(dU + p\,dV - T\,dS) - dW_a = +$		$-(dU + p\,dV - T\,dS) - dW_a = 0$	
	Variación infinitesimal	Variación finita	Variación infinitesimal	Variación finita
Sistema aislado	$dS = +$	$\Delta S = +$	$dS = 0$	$\Delta S = 0$
T constante	$dA + dW = -$	$\Delta A + W = -$	$dA + dW = 0$	$\Delta A + W = 0$
T, p constantes $W_a = 0$; T, V constantes	$dG + dW_a = -$	$\Delta G + W_a = -$	$dG + dW_a = 0$	$\Delta G + W_a = 0$
$W_a = 0$; T, p constantes	$dA = -$	$\Delta A = -$	$dA = 0$	$\Delta A = 0$
	$dG = -$	$\Delta G = -$	$dG = 0$	$\Delta G = 0$

A la palabra «espontáneo», tal como se emplea en sentido termodinámico, no debe dársele un significado muy amplio. Sólo quiere decir que el cambio de estado es *posible*. La termodinámica no nos informa sobre el tiempo que debe transcurrir para que la transformación se realice. Por ejemplo, la termodinámica predice que la reacción entre hidrógeno y oxígeno a 25 °C y 1 atm de presión para producir agua, es espontánea. Sin embargo, en ausencia de un catalizador o acontecimiento iniciador, como una chispa, la reacción para producir agua no tiene lugar en una cantidad de tiempo mensurable. El tiempo requerido para que una transformación espontánea alcance el equilibrio, no es materia de la termodinámica, sino de la cinética. Mientras la termodinámica nos informa sobre lo que *puede* suceder, la cinética nos dice si el hecho se realiza en mil años o en una millonésima de segundo. Sólo cuando sabemos si una reacción *puede* tener lugar, vale la pena buscar un catalizador que reduzca el tiempo necesario para que la reacción alcance el equilibrio. Es inútil buscar un catalizador para una reacción termodinámicamente imposible.

¿Qué podemos inferir sobre aquellas reacciones termodinámicamente imposibles o no espontáneas para las cuales ΔG es positivo? Siendo como es, la naturaleza humana no se somete fácilmente a la sentencia de que cierto proceso es «imposible». La imposibilidad respecto al fluir del agua hacia arriba puede hacerse «posible», no mediante un catalizador que permanece inalterado durante la transformación, sino *acoplando* el proceso no espontáneo de cierta masa de agua que fluye hacia arriba al proceso espontáneo de una masa mayor de alguna sustancia que fluya hacia abajo. Un peso no puede saltar por sí mismo hasta una altura de un metro, pero si se acopla mediante una polea a un peso mayor que cae un metro, saltará. El cambio acoplado de un peso ligero que se eleva y un peso mayor que desciende, va acompañado por una disminución de la energía libre y, por consiguiente, es «posible». Como veremos más adelante, acoplar un cambio de estado a otro puede ser de gran importancia en el tratamiento de las reacciones químicas.

10.4 FUERZAS IMPULSORAS DE LOS CAMBIOS NATURALES

En un cambio natural a temperatura y presión constantes, ΔG debe ser negativo. Por definición, $G = H - TS$, de modo que a temperatura constante

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{10.18}$$

En esta ecuación es posible distinguir dos contribuciones al valor ΔG: una energética, ΔH, y otra entrópica, $T\Delta S$. Por la ecuación (10.18) es claro que para hacer ΔG negativo, es mejor si ΔH es negativo (transformación exotérmica) y ΔS positivo. En un cambio natural, el sistema tiende a lograr su entalpía mínima (en general, su energía mínima) y su entropía más elevada. De la ecuación (10.18) se desprende que el sistema puede tolerar una disminución de entropía siempre que el primer término sea negativo suficiente para superar al segundo. De la misma manera, un aumento de la entalpía, ΔH positivo, puede tolerarse siempre y cuando el aumento de entropía sea suficiente para superar al primer término. En tales casos, el compromiso entre baja entalpía y elevada entropía, se logra de forma que reduce al mínimo la energía de Gibbs en el equilibrio. La mayoría de las reacciones químicas comunes son exotérmicas en su dirección natural, a veces tan altamente exotérmicas que el término $T\Delta S$ tiene muy poca importancia en la determinación de la posición de equilibrio. Cuando se trata de reacciones endotérmicas en su dirección natural, el término $T\Delta S$ es de importancia fundamental para determinar la posición de equilibrio.

10.5 ECUACIONES FUNDAMENTALES DE LA TERMODINAMICA

Además de las propiedades mecánicas p y V, un sistema tiene tres propiedades fundamentales T, U y S, definidas por las leyes de la termodinámica y tres propiedades compuestas H, A y G, que son importantes. Ahora estamos capacitados para establecer las ecuaciones diferenciales que relacionan estas propiedades entre sí.

Por el momento limitemos el análisis a sistemas que producen sólo trabajo de expansión de modo que $đW_a = 0$. Con esta restricción, la condición de equilibrio

$$dU = T\,dS - p\,dV. \tag{10.19}$$

Esta combinación de la primera y segunda leyes de la termodinámica es la ecuación fundamental de la termodinámica. Utilizando las definiciones de las funciones compuestas,

$$H = U + pV, \qquad A = U - TS, \qquad G = U + pV - TS,$$

mediante diferenciación, obtenemos

$$\begin{aligned} dH &= dU + p\,dV + V\,dp, \\ dA &= dU - T\,dS - S\,dT, \\ dG &= dU + p\,dV + V\,dp - T\,dS - S\,dT. \end{aligned}$$

Si en cada una de estas ecuaciones reemplazamos dU por su valor de la ecuación (10.19), se transforman en [la Ec. (10.19) se repite al principio]

$$dU = T\,dS - p\,dV, \tag{10.19}$$

$$dH = T\,dS + V\,dp, \tag{10.20}$$

$$dA = -S\,dT - p\,dV, \tag{10.21}$$

$$dG = -S\,dT + V\,dp. \tag{10.22}$$

Estas cuatro ecuaciones suelen denominarse ecuaciones fundamentales de la termodinámica, de hecho, son tan sólo cuatro maneras diferentes de ver la ecuación fundamental (10.19).

La ecuación (10.19) relaciona las variaciones de la energía con variaciones de entropía y volumen. La ecuación (10.20) relaciona las variaciones de entalpía con las de entropía y presión. La ecuación (10.21) relaciona las variaciones de la energía de Helmholtz dA con cambios de la temperatura y del volumen. La ecuación (10.22) relaciona las variaciones de la energía de Gibbs con variaciones de temperatura y presión. Por la sencillez de estas ecuaciones, S y V se denominan variables «naturales» de la energía, S y p son las variables naturales de la entalpía, T y V son las variables naturales de la energía de Helmholtz, y T y p son las variables naturales de la energía de Gibbs.

Como las expresiones del segundo término de estas ecuaciones son diferenciales exactas, sus derivadas cruzadas serán iguales. De esta manera, se obtienen las cuatro relaciones de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V; \tag{10.23}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p; \tag{10.24}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \tag{10.25}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{10.26}$$

Las dos primeras ecuaciones se relacionan con cambios de estado a entropía constante, esto es, cambios de estado adiabáticos, reversibles. La derivada $(\partial T/\partial V)_S$ representa la rapidez de variación de la temperatura respecto al volumen en una transformación adiabática reversible. Casi no utilizaremos las ecuaciones (10.23) y (10.24).

Las ecuaciones (10.25) y (10.26) son muy importantes porque relacionan la dependencia de la entropía con el volumen y la dependencia de la entropía con la presión en procesos isotérmicos con cantidades fácilmente mensurables. Dado que dS es una diferencial exacta, ya habíamos obtenido estas relaciones [Ecs. (9.31) y (9.41)]. La deducción ha sido ahora más sencilla, pues nos basamos en que dA y dG son diferenciales exactas. Las derivaciones son evidentemente equivalentes, ya que A y G son funciones de estado sólo si S es una función de estado.

10.6 ECUACION TERMODINAMICA DE ESTADO

Hasta el momento, las ecuaciones de estado analizadas, ley del gas ideal, ecuación de van der Waals, etc., establecen relaciones entre T, p y V obtenidas de datos empíricos relativos a la conducta de los gases o de especulaciones sobre el tamaño molecular y las fuerzas de atracción sobre el comportamiento de los mismos. La ecuación de estado para un líquido o sólido se expresó tan sólo en función de coeficientes determinados experimentalmente, de expansión térmica y compresibilidad. Estas relaciones se aplican a sistemas en equilibrio, pero hay una condición de equilibrio más general. La segunda ley de la termodinámica exige la relación [Ec. (10.19)]

$$dU = T\,dS - p\,dV$$

como una condición de equilibrio. A partir de aquí podemos deducir una ecuación de estado para un sistema cualquiera. Si las variaciones en U, S y V de la ecuación (10.19) se realizan a temperatura constante,

$$(\partial U)_T = T(\partial S)_T - p(\partial V)_T.$$

Dividiendo ahora por $(\partial V)_T$, tenemos

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p, \tag{10.27}$$

donde, al escribir las derivadas, U y S se han considerado como funciones de T y V. Por consiguiente, las derivadas parciales de la ecuación (10.27) son funciones de T y V. Esta ecuación, que es una ecuación de estado, relaciona la presión con funciones de T y V. Usando para $(\partial S/\partial V)_T$ el valor de la ecuación (10.25), y reordenando, la ecuación (10.27) se convierte en

$$p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \tag{10.28}$$

que es tal vez una forma más clara de la ecuación.

Restringiendo la segunda ecuación fundamental, (10.20), a temperatura constante y dividiendo por $(\partial p)_T$, obtenemos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V. \tag{10.29}$$

Utilizando la ecuación (10.26) y reordenando, esta ecuación se transforma en

$$V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T, \tag{10.30}$$

la cual es una ecuación general de estado que expresa el volumen como una función de la temperatura y la presión. Estas ecuaciones termodinámicas de estado son aplicables a cualquier sustancia. Las ecuaciones (10.28) y (10.30) ya se habían obtenido, (9.30) y (9.40), pero no se analizaron en ese momento.

10.6.1 Aplicaciones de la ecuación termodinámica de estado

Si conociéramos el valor de $(\partial U/\partial V)_T$ o de $(\partial H/\partial p)_T$ para una sustancia, mediante las ecuaciones (10.28) o (10.30) podríamos establecer de inmediato su ecuación de estado. Por regla general no se conoce el valor de estas derivadas, por lo cual la ecuación (10.28) se expresa en la forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \tag{10.31}$$

Con la ecuación empírica de estado puede evaluarse la parte derecha de la ecuación (10.31) y obtener así un valor para la derivada $(\partial U/\partial V)_T$. Por ejemplo, para el gas ideal, $p = nRT/V$, entonces, $(\partial p/\partial T)_V = nR/V$. Usando este resultado en la ecuación (10.31), obtene-

mos $(\partial U/\partial V)_T = nRT/V - p = p - p = 0$. Ya hemos utilizado este resultado, la ley de Joule, antes; esta demostración prueba su validez para el gas ideal.

Según la ecuación (9.20), $(\partial p/\partial T)_V = \alpha/\kappa$; por tanto, la ecuación (10.31) suele expresarse en la forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{\alpha}{\kappa} - p = \frac{\alpha T - \kappa p}{\kappa}, \tag{10.32}$$

y la ecuación (10.30),

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V(1 - \alpha T). \tag{10.33}$$

Ahora pueden expresarse, mediante las ecuaciones (10.32) y (10.33), las diferenciales totales de U y H de forma que contengan sólo magnitudes fáciles de medir:

$$dU = C_v\,dT + \frac{(\alpha T - \kappa p)}{\kappa}\,dV, \tag{10.34}$$

$$dH = C_p\,dT + V(1 - \alpha T)\,dp. \tag{10.35}$$

Estas ecuaciones, junto con las dos para dS [Ecs. (9.33) y (9.42)], son útiles para deducir otras.

Utilizando la ecuación (10.32), puede obtenerse una expresión sencilla para $C_p - C_v$. Por la ecuación (7.39), tenemos

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]V\alpha.$$

Usando el valor de $(\partial U/\partial V)_T$ de la ecuación (10.32), tenemos

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa}, \tag{10.36}$$

que permite evaluar $C_p - C_v$ a partir de cantidades mensurables para cualquier sustancia. Como T, V, κ y α^2 deben ser positivas, C_p es siempre mayor que C_v.

Por la ecuación (7.50), para el coeficiente de Joule-Thomson, tenemos

$$C_p\mu_{JT} = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T.$$

Usando la ecuación (10.33), para μ_{JT}, obtenemos

$$C_p\mu_{JT} = V(\alpha T - 1). \tag{10.37}$$

Así, si conocemos C_p, V y α para el gas, podemos calcular μ_{JT}.

Estas cantidades pueden medirse con más facilidad que el propio μ_{JT}. Como a la temperatura de inversión de Joule-Thomson μ_{JT} cambia de signo, esto es, $\mu_{JT} = 0$, usando esta condición en la ecuación (10.37) hallamos la temperatura de inversión $T_{inv}\alpha - 1 = 0$.

10.7 PROPIEDADES DE *A*

Las propiedades de la energía de Helmholtz A se expresan mediante la ecuación fundamental (10.21),

$$dA = -S\,dT - p\,dV.$$

A está expresada en esta ecuación como una función de T y V, y tenemos la ecuación idéntica

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV.$$

Comparando estas dos ecuaciones, se demuestra que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S, \tag{10.38}$$

y

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p. \tag{10.39}$$

Como la entropía de cualquier sustancia es positiva, la ecuación (10.38) muestra que la energía de Helmholtz de cualquier sustancia disminuye (signo menos) cuando aumenta la temperatura. La rapidez de esta disminución es tanto mayor cuanto mayor sea la entropía de la sustancia. Como los gases tienen valores altos de entropía, la rapidez de disminución de A con la temperatura es mayor que para sólidos y líquidos, que tienen entropías comparativamente menores.

De la misma manera, el signo menos en la ecuación (10.39) muestra que al aumentar el volumen disminuye la energía de Helmholtz; la rapidez de esta disminución es mayor cuanto más alta sea la presión.

10.7.1 La condición para el equilibrio mecánico

Considérese un sistema a temperatura y volumen total constantes dividido en dos regiones, α y β. Supóngase que la región α se expande reversiblemente en una cantidad dV_α, mientras que la región β se contrae en una cantidad igual, $dV_\beta = -dV_\alpha$, ya que el volumen total debe permanecer constante. Así, mediante la ecuación (10.39), tenemos

$$dA_\alpha = -p_\alpha\,dV_\alpha \qquad \text{y} \qquad dA_\beta = -p_\beta\,dV_\beta.$$

El cambio total en A es

$$dA = dA_\alpha + dA_\beta = -p_\alpha\,dV_\alpha - p_\beta\,dV_\beta = (p_\beta - p_\alpha)\,dV_\alpha.$$

Como no se produce trabajo, $đW = 0$, y la ecuación (10.9) exige que $dA < 0$ para que la transformación sea espontánea. Como dV_α es positivo, esto significa que $p_\alpha > p_\beta$. La región

de alta presión se expande a expensas de la región de baja presión. La condición de equilibrio es que $dA = 0$; esto es,

$$p_\alpha = p_\beta.$$

Esta es la condición para el equilibrio mecánico; es decir, que la presión tenga el mismo valor en todas partes del sistema.

10.8 PROPIEDADES DE G

La ecuación fundamental (10.22),

$$dG = -S\,dT + V\,dp,$$

considera la energía de Gibbs como una función de la temperatura y de la presión. La expresión equivalente es, por tanto,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp. \tag{10.40}$$

La comparación de estas dos ecuaciones muestra que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \tag{10.41}$$

y

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \tag{10.42}$$

Debido a la importancia de la energía de Gibbs, las ecuaciones (10.41) y (10.42) son dos fuentes de información muy importantes en termodinámica. De nuevo, como la entropía de cualquier sustancia es positiva, el signo menos de la ecuación (10.41) muestra que al aumentar la temperatura, disminuye la energía de Gibbs si la presión es constante. La rapidez de disminución es mayor para gases que tienen valores grandes de entropía que para sólidos y líquidos cuyas entropías son pequeñas. Como V es siempre positivo, la ecuación (10.42) indica que, a temperatura constante, al aumentar la presión aumenta la energía de Gibbs. A mayor volumen del sistema, más pronunciado es el aumento de energía libre para un aumento dado de presión. El volumen comparativamente grande de los gases implica que la energía de Gibbs para un gas aumenta con la presión más rápido que para sólidos o líquidos.

La energía de Gibbs para un material puro se expresa de forma conveniente integrando la ecuación (10.42) a temperatura constante desde la presión estándar, $p^\circ = 1$ atm, hasta otro valor p de la presión:

$$\int_{p^\circ}^{p} dG = \int_{p^\circ}^{p} V\,dp, \qquad G - G^\circ = \int_{G^\circ}^{G} V\,dp,$$

o bien

$$G = G^{\circ}(T) + \int_{p^{\circ}}^{p} V\,dp, \tag{10.43}$$

donde $G^{\circ}(T)$ es la energía de Gibbs de la sustancia con 1 atm de presión, la energía de Gibbs *estándar*, que es una función de la temperatura.

Si la sustancia en cuestión es un líquido o un sólido, el volumen es casi independiente de la presión y puede sacarse del signo de la integral, entonces,

$$G(T, p) = G^{\circ}(T) + V(p - p^{\circ}) \qquad \text{(líquidos y sólidos)}. \tag{10.44}$$

Como el volumen de los líquidos y de los sólidos es pequeño el segundo término de la derecha de la ecuación (10.44) es despreciable, salvo que la presión sea enorme. Para fases condensadas suele escribirse tan sólo

$$G = G^{\circ}(T) \tag{10.45}$$

y se desprecia la dependencia de G con la presión.

El volumen de los gases es mucho más grande que el de los sólidos y los líquidos, y depende en gran medida de la presión; aplicando a un gas ideal la ecuación (10.43), tenemos

$$G = G^{\circ}(T) + \int_{p^{\circ}}^{p} \frac{nRT}{p}\,dp, \qquad \frac{G}{n} = \frac{G^{\circ}(T)}{n} + RT \ln\left(\frac{p\ \text{atm}}{1\ \text{atm}}\right).$$

Es frecuente utilizar el símbolo especial μ para representar la energía de Gibbs por mol, y definimos

$$\mu = \frac{G}{n}. \tag{10.46}$$

Entonces, para la energía de Gibbs molar del gas ideal, tenemos

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln p. \tag{10.47}$$

Como en la sección 9.11, el símbolo p en la ecuación (10.47) representa un número puro, el número que al multiplicarlo por 1 atm da el valor de la presión en atmósferas.

El término logarítmico en la ecuación (10.47) es muy grande en la mayoría de los casos y no puede despreciarse. Según esta ecuación es evidente que a una temperatura específica, la presión determina la energía de Gibbs de un gas ideal; cuanto mayor sea la presión, más grande es la energía de Gibbs (Fig. 10.1).

Debemos subrayar que si conocemos la forma funcional de $G(T, p)$, podemos obtener el resto de las funciones termodinámicas por diferenciación, mediante las ecuaciones (10.41) y (10.42), y las definiciones (véase Problema 10.29).

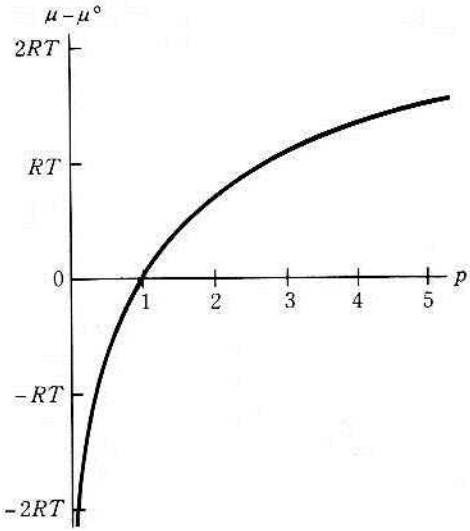


Fig. 10.1 Energía de Gibbs del gas ideal como función de la presión.

10.9 ENERGIA DE GIBBS DE LOS GASES REALES

La forma funcional de la ecuación (10.47) es particularmente sencilla y cómoda. Sería útil que la energía de Gibbs molar pudiera expresarse en la misma forma matemática. «Inventemos» entonces una función de estado que exprese la energía de Gibbs molar de los gases reales mediante la ecuación

$$\mu = \mu^{\circ}(T) + RT \ln f. \tag{10.48}$$

La función f se denomina *fugacidad* del gas. De la misma manera que la presión mide la energía de Gibbs de un gas ideal, la fugacidad mide la energía de Gibbs de un gas real.

Una función inventada como la fugacidad, tiene poca importancia a menos que pueda relacionarse con propiedades mensurables del gas. Si dividimos la ecuación fundamental (10.22) por n, el número de moles del gas, y restringimos el proceso a temperatura constante, $dT = 0$, obtenemos para los gases reales $d\mu = \bar{V}\, dp$, mientras que para los gases ideales, $d\mu^{\mathrm{id}} = \bar{V}^{\mathrm{id}} dp$, donde $\bar{V}$ y $\bar{V}^{\mathrm{id}}$ son los volúmenes molares de los gases reales e ideales, respectivamente. Restando estas dos ecuaciones, tenemos $d(\mu - \mu^{\mathrm{id}}) = (\bar{V} - \bar{V}^{\mathrm{id}})\, dp$.

Integrando entre los límites p^* y p, se obtiene

$$(\mu - \mu^{\mathrm{id}}) - (\mu^* - \mu^{*\mathrm{id}}) = \int_{p^*}^{p} (\bar{V} - \bar{V}^{\mathrm{id}})\, dp.$$

Hacemos ahora $p^* \to 0$. Las propiedades de cualquier gas real se aproximan a las de uno ideal cuando la presión del gas tiende a cero. Por tanto, cuando $p^* \to 0$, $\mu^* \to \mu^{*\mathrm{id}}$. La ecuación se convierte en

$$\mu - \mu^{\mathrm{id}} = \int_{0}^{p} (\bar{V} - \bar{V}^{\mathrm{id}})\, dp. \tag{10.49}$$

Pero, por la ecuación (10.47), $\mu^{id} = \mu^\circ(T) + RT \ln p$, y según la definición de f [Ec.(10.48)], $\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln f$. Con estos valores para μ y μ^{id}, la ecuación (10.49) se convierte en

$$RT(\ln f - \ln p) = \int_0^p (\bar{V} - \bar{V}^{id})\, dp;$$

$$\ln f = \ln p + \frac{1}{RT}\int_0^p (\bar{V} - \bar{V}^{id})\, dp. \tag{10.50}$$

La integral de la ecuación (10.50) puede evaluarse gráficamente; si se conoce $\bar{V}$ como función de la presión, se representa gráficamente la cantidad $(\bar{V} - \bar{V}^{id})/RT$ como una función de la presión. El área bajo la curva desde $p = 0$ hasta p es el valor del segundo término de la derecha en la ecuación (10.50). Si $\bar{V}$ puede expresarse como una función de la presión mediante una ecuación de estado, la integral puede evaluarse analíticamente, pues $\bar{V}^{id} = RT/p$. La integral puede expresarse en función del factor de compresibilidad Z; por definición $\bar{V} = Z\bar{V}^{id}$. Con este valor para $\bar{V}$, y $\bar{V}^{id} = RT/p$, la integral de la ecuación (10.50) se reduce a

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{(Z-1)}{p}\, dp. \tag{10.51}$$

La integral de la ecuación (10.51) puede evaluarse gráficamente representando $(Z - 1)/p$ contra p y midiendo el área bajo la curva. Para gases a temperaturas menores que la de Boyle, $Z - 1$ es negativo a presiones moderadas y la fugacidad, por la ecuación (10.51), será menor que la presión. Para gases por encima de la temperatura de Boyle, la fugacidad es mayor que la presión.

En general, la energía de Gibbs de los gases se estudia como si el gas fuese ideal, utilizando la ecuación (10.47). El álgebra será exactamente la misma que para gases reales, no hay más que reemplazar en las ecuaciones finales la presión por la fugacidad, recordando siempre que la fugacidad depende tanto de la temperatura como de la presión.

10.10 DEPENDENCIA DE LA ENERGIA DE GIBBS CON LA TEMPERATURA

La dependencia de la energía de Gibbs con la temperatura puede expresarse de diferentes maneras, según la conveniencia del problema del que se trate. Reescribiendo la ecuación (10.41), tenemos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S. \tag{10.52}$$

De acuerdo con la definición $G = H - TS$, obtenemos $-S = (G - H)/T$ y la ecuación (10.52) se convierte en

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G - H}{T}, \tag{10.53}$$

que a veces es útil.

Con frecuencia es importante saber cómo depende de la temperatura la función G/T. Según las reglas ordinarias de diferenciación, obtenemos

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T^2}G.$$

Utilizando la ecuación (10.52), tenemos

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{TS + G}{T^2},$$

que se reduce a

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}, \tag{10.54}$$

la ecuación de Gibbs-Helmholtz, de uso frecuente.

Como $d(1/T) = -(1/T^2)\,dT$, puede reemplazarse ∂T en la derivada de la ecuación (10.54) por $-T^2\partial(1/T)$, con esto se reduce a

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = H, \tag{10.55}$$

que es otra relación de uso común.

Las ecuaciones (10.52), (10.53), (10.54) y (10.55) no son más que versiones diferentes de la ecuación fundamental, (10.52). Las denominaremos primera, segunda, tercera o cuarta forma de la ecuación de Gibbs-Helmholtz.

PREGUNTAS

10.1 ¿Para qué tipo de condiciones experimentales es a) A o b) G el indicador apropiado de espontaneidad?

10.2 La segunda ley establece que la entropía del universo (sistema y entorno) aumenta en un proceso espontáneo: $\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{ent}} \geqslant 0$. Razónese que, a T y p constantes, ΔS_{ent} está relacionado con el cambio en la entalpía del sistema por $\Delta S_{\text{ent}} = -\Delta H_{\text{sist}}/T$. Razónese después que de aquí se deduce la ecuación (10.17), donde G es la energía de Gibbs del sistema.

10.3 Expóngase el significado del término «espontáneo» en termodinámica.

10.4 Constrúyase una tabla de ΔH y ΔS, incluyendo las cuatro posibilidades asociadas a los dos posibles signos de ΔH y ΔS. Explíquese el signo resultante de ΔG y la espontaneidad del proceso.

10.5 El proceso endotérmico de producir una solución de sal (NaCl) y agua es espontáneo a temperatura ambiente. Explíquese cómo es esto posible desde el punto de vista de la mayor entropía de los iones en solución comparada con la de los iones en el sólido.

10.6 ¿Es el incremento de μ al aumentar p para un gas ideal un efecto entálpico o entrópico?

10.7 Explíquese por qué las ecuaciones (10.17) y (10.47) *no* implican que un gas ideal a temperatura constante vaya a reducir espontáneamente su propia presión.

PROBLEMAS

10.1 Utilizando la ecuación de van der Waals y la ecuación termodinámica de estado, calcúlese $(\partial U/\partial V)_T$ para el gas de van der Waals.

10.2 Mediante integración de la diferencial total dU para un gas de van der Waals, muéstrese que si C_v es una constante, $U = U' + C_v T - na/V$, donde U' es una constante de integración. (Para este caso es necesaria la solución del Problema 10.1.)

10.3 Calcúlese ΔU para la expansión isotérmica de un mol de un gas de van der Waals desde 20 dm^3/mol hasta 80 dm^3/mol; si $a = 0{,}141$ m^6 Pa mol^{-2} (nitrógeno) y si $a = 3{,}19$ m^6 Pa mol^{-2} (heptano).

10.4 a) Encuéntrese el valor de $(\partial S/\partial V)_T$ para el gas de van der Waals.
b) Derívese una expresión para el cambio de entropía en la expansión isotérmica de un mol de gas de van der Waals desde V_1 hasta V_2.
c) Compárese el resultado de b) con la expresión para el gas ideal. Para el mismo aumento en volumen, ¿el aumento en entropía será mayor para el gas de van der Waals o para el gas ideal?

10.5 Evalúese la derivada, $(\partial U/\partial V)_T$, para la ecuación de Berthelot y la ecuación de Dieterici.

10.6 a) Escríbase la ecuación termodinámica de estado para una sustancia que obedece la ley de Joule.
b) Mediante integración de la ecuación diferencial obtenida en a), muéstrese que a volumen constante la presión es proporcional a la temperatura absoluta para tales sustancias.

10.7 En una primera aproximación, el factor de compresibilidad de un gas de van der Waals está dado por

$$\frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{p}{RT}.$$

A partir de esta expresión y de la ecuación termodinámica de estado, muéstrese que $(\partial \bar{H}/\partial p)_T = b - (2a/RT)$.

10.8 Usando la expresión dada en el problema 10.7 para el factor de compresibilidad, muéstrese que para un gas de van der Waals

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial p}\right)_T = -\left[\frac{R}{p} + \frac{Ra}{(RT)^2}\right].$$

10.9 Usando los resultados de los problemas 10.7 y 10.8, calcúlense ΔH y ΔS para un aumento de presión isotérmico de CO_2 desde 0,100 MPa hasta 10,0 MPa, suponiendo un comportamiento van der Waals, $a = 0{,}366$ m^6 Pa mol^{-2}, $b = 42{,}9 \times 10^{-6}$ m^3/mol.
a) A 300 K.
b) A 400 K.
c) Compárese con los valores para el gas ideal.

10.10 A 700 K, calcúlense ΔH y ΔS para la compresión de amoniaco desde 0,1013 MPa hasta 50,00 MPa, empleando la ecuación de Beattie-Bridgeman y las constantes de la tabla 3.5.

10.11 Muéstrese que para un gas real

$$\bar{C}_p \mu_{JT} = \frac{RT^2}{p}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p,$$

donde μ_{JT} es el coeficiente de Joule-Thomson y $Z = p\bar{V}/RT$ es el factor de compresibilidad del gas. Compárese con la ecuación (7.50).

10.12 Usando el valor de Z para el gas de van der Waals dado en el problema 10.7, calcúlese el valor de μ_{JT}. Muéstrese que μ_{JT} cambia de signo en la temperatura de inversión, $T_{inv} = 2a/Rb$.

10.13 a) Muéstrese que la ecuación (10.31) puede escribirse de la forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2\left[\frac{\partial(p/T)}{\partial T}\right]_V = -\left[\frac{\partial(p/T)}{\partial(1/T)}\right]_V.$$

b) Muéstrese que la ecuación (10.30) puede escribirse de la forma

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T^2\left[\frac{\partial(V/T)}{\partial T}\right]_p = \left[\frac{\partial(V/T)}{\partial(1/T)}\right]_p.$$

10.14 A 25 °C calcúlese el valor de ΔA para una expansión isotérmica de un mol de gas ideal desde 10 litros hasta 40 litros.

10.15 Mediante integración de la ecuación (10.39), obténgase una expresión para la energía de Helmholtz

a) de un gas ideal,
b) del gas de van der Waals. (Téngase en cuenta la «constante» de integración.)

10.16 Calcúlese ΔG para la expansión isotérmica (300 K) de un gas ideal desde 5000 kPa hasta 200 kPa.

10.17 Usando la forma de la ecuación de van der Waals dada en el problema 10.7, establézcase una expresión para ΔG si un mol de gas se comprime isotérmicamente desde 1 atm hasta la presión p.

10.18 Calcúlese ΔG para la expansión isotérmica del gas de van der Waals a 300 K desde 5000 kPa hasta 200 kPa. Compárese este resultado con el del problema 10.16 para O_2, para el cual $a = 0{,}138\ \text{m}^6\ \text{Pa mol}^{-2}$ y $b = 31{,}8 \times 10^{-6}\ \text{m}^3/\text{mol}$.

10.19 A 300 K un mol de una sustancia es sometido a un aumento isotérmico de presión desde 100 kPa hasta 1000 kPa. Calcúlese G para cada sustancia desde a) hasta d) y compárense los valores numéricos.

a) Gas ideal.
b) Agua líquida, $\bar{V} = 18\ \text{cm}^3/\text{mol}$.
c) Cobre, $\bar{V} = 7{,}1\ \text{cm}^3/\text{mol}$.
d) Cloruro de sodio, $\bar{V} = 27\ \text{cm}^3/\text{mol}$.

10.20 Usando la forma de la ecuación de van der Waals dada en el problema 10.7, establézcase la expresión para la fugacidad del gas de van der Waals.

10.21 A partir de la definición de la fugacidad y la ecuación de Gibbs-Helmholtz, muéstrese que la entalpía molar, $\bar{H}$, de un gas real está relacionada con la entalpía molar de un gas ideal, $\bar{H}^\circ$, mediante

$$\bar{H} = \bar{H}^\circ - RT^2\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p$$

y que la entropía molar, $\bar{S}$, está relacionada con la entropía molar estándar del gas ideal $\bar{S}^\circ$ mediante

$$\bar{S} = \bar{S}^\circ - R\left[\ln f + T\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p\right].$$

Muéstrese también a partir de la ecuación diferencial para dG que $\bar{V} = RT(\partial \ln f/dp)_T$.

10.22 Combinando los resultados de los problemas 10.20 y 10.21, muéstrese que la entalpía de un gas de van der Waals es

$$\bar{H} = \bar{H}^\circ + \left(b - \frac{2a}{RT}\right)p.$$

10.23 A partir de las propiedades puramente matemáticas de la diferencial exacta

$$dU = C_v\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

muéstrese que si $(\partial U/\partial V)_T$ es función sólo del volumen, entonces C_v es sólo función de la temperatura.

10.24 Tomando el recíproco en ambos lados de la ecuación (10.23) obtenemos $(\partial S/\partial p)_V = -(\partial V/\partial T)_S$. Usando esta ecuación y la relación cíclica entre V, T y S, muéstrese que $(\partial S/\partial p)_V = \kappa C_v/\alpha T$.

10.25 Dado $dU = C_v\,dT + [(T\alpha - p\kappa)/\kappa]\,dV$, muéstrese que $dU = [C_v + (TV\alpha^2/\kappa) - pV\alpha]\,dT + V(p\kappa - T\alpha)\,dp$. [*Sugerencia:* Desarróllese dV a partir de dT y dp.]

10.26 Usando el resultado del problema 10.25 y los datos para tetracloruro de carbono a 20 °C: $\alpha = 12{,}4 \times 10^{-4}\,\mathrm{K}^{-1}$, $\kappa = 103 \times 10^{-6}\,\mathrm{atm}^{-1}$, densidad = 1,5942 g/cm^3 y $M = 153{,}8$ g/mol, muéstrese que alrededor de 1 atm de presión, $(\partial U/\partial p)_T \approx -VT\alpha$. Calcúlese el cambio en la energía molar por atm a 20 °C.

10.27 Usando el valor aproximado del factor de compresibilidad dado en el problema 10.7, muéstrese que para un gas de van der Waals:

a) $\bar{C}_p - \bar{C}_v = R + 2ap/RT^2$.
b) $(\partial \bar{U}/\partial p)_T = -a/RT$. [*Sugerencia:* Véase Problema 10.25.]
c) $(\partial \bar{U}/\partial T)_p = \bar{C}_v + ap/RT^2$.

10.28 Sabiendo que $dS = (C_p/T)\,dT - V\alpha\,dp$, muéstrese que

a) $(\partial S/\partial p)_V = \kappa C_v/T\alpha$.
b) $(\partial S/\partial V)_p = C_p/TV\alpha$.
c) $-(1/V)(\partial V/\partial p)_S = \kappa/\gamma$, donde $\gamma \equiv C_p/C_v$.

10.29 Empleando las ecuaciones diferenciales fundamentales y las definiciones de las funciones, determínese la forma funcional de $\bar{S}$, $\bar{V}$, $\bar{H}$, $\bar{U}$ para

a) el gas ideal, dado que $\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln p$;
b) el gas de van der Waals, dado que

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln p + (b - a/RT)p.$$

10.30 Muéstrese que si $Z = 1 + B(T)p$, entonces $f = pe^{Z-1}$, y que esto implica que en el intervalo de presiones bajas a moderadas, $f \approx pZ$, y que $p^2 = f p_{\text{ideal}}$. (Esta última relación establece que la presión es la media geométrica de la presión ideal y la fugacidad.)

11

Sistemas de composición variable; equilibrio químico

11.1 LA ECUACION FUNDAMENTAL

En nuestro análisis hemos supuesto implícitamente que el sistema está compuesto de una sustancia pura o, si se trataba de una mezcla, que su composición permanecía inalterable en el cambio de estado. A medida que se realiza una reacción química, cambian la composición del sistema y las propiedades termodinámicas. En consecuencia, debemos introducir en las ecuaciones termodinámicas la dependencia de la composición. Primero realizamos esto sólo para la energía de Gibbs G, por ser la de utilidad más inmediata.

Para una sustancia pura o para una mezcla de composición fija, la ecuación fundamental para la energía de Gibbs es

$$dG = -S\,dT + V\,dp. \tag{11.1}$$

Si varía el número de moles, n_1, n_2, ..., de las sustancias presentes, entonces $G = G(T, p, n_1, n_2, \ldots)$, y la diferencial total es

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_j} dn_2 + \cdots, \tag{11.2}$$

donde el subíndice n_i de la derivada parcial significa que *todos* los números de moles son constantes en la diferenciación y el subíndice n_j significa que todos los números de moles, excepto el de esa derivada, permanecen constantes en la diferenciación. Por ejemplo, $(\partial G/\partial n_2)_{T,p,n_j}$ significa que T, p, y todos los números de moles excepto n_2 permanecen constantes en la diferenciación.

Si el sistema no sufre ningún cambio en su composición, entonces

$$dn_1 = 0, \qquad dn_2 = 0,$$

y así sucesivamente, y la ecuación (11.2) se reduce a

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp. \tag{11.3}$$

Comparando las ecuaciones (11.3) y (11.1), tenemos que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V. \tag{11.4a, b}$$

Para simplificar, definimos

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}. \tag{11.5}$$

Como consecuencia de las ecuaciones (11.4) y (11.5), la diferencial total de G en la ecuación (11.2) se transforma en

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \mu_1\,dn_1 + \mu_2\,dn_2 + \cdots. \tag{11.6}$$

Esta ecuación relaciona el cambio de la energía de Gibbs con los cambios de la temperatura, la presión y el número de moles. Generalmente, se expresa en la forma más sucinta

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \sum_i \mu_i\,dn_i, \tag{11.7}$$

donde la suma incluye todos los componentes de la mezcla.

11.2 LAS PROPIEDADES DE μ_i

Si agregamos a un sistema una pequeña cantidad de sustancia i, dn_i moles, manteniendo constantes T, p y los números de moles restantes, el aumento en la energía de Gibbs estará expresado por la ecuación (11.7), la cual se reduce a $dG = \mu_i dn_i$. El aumento en la energía de Gibbs *por mol* de la sustancia añadida es, por tanto,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \mu_i.$$

Esta ecuación expresa el significado inmediato de μ_i, y es idéntica a la definición de μ_i dada por la ecuación (11.5). Para cualquier sustancia i en una mezcla, el valor de μ_i es el aumento en energía de Gibbs que acompaña a la adición de un número infinitesimal de moles de esa sustancia a la mezcla *por mol* de la sustancia añadida (la cantidad añadida debe ser infinitesimal, de modo que no cambie la composición de la mezcla ni el valor de μ_i).

Un enfoque alterno implica un sistema muy grande, por ejemplo, una habitación llena de una solución de azúcar en agua. Si añadimos un mol de agua a un sistema tan enorme, la composición del sistema es la misma para todos los efectos prácticos y, por tanto, μ_{H_2O} se considera constante. El aumento en la energía de Gibbs que acompaña a la adición de un mol de agua a la solución de la habitación es el valor de μ_{H_2O} en la solución.

Debido a que μ_i es la derivada de una variable extensiva respecto a otra, es una propiedad *intensiva* del sistema y debe tener el mismo valor en cualquier parte de un sistema en equilibrio.

Supóngase que μ_i tenga valores diferentes, μ_i^A y μ_i^B, en dos regiones del sistema, A y B. Entonces, manteniendo constantes T, p y los demás números de moles, supongamos que

trasladamos dn_i moles de i, de la región A a la región B. Para el aumento de energía de Gibbs en las dos regiones, tenemos, según la ecuación (11.7), $dG^A = \mu_i^A(-dn_i)$, y $dG^B = \mu_i^B\, dn_i$, debido a que $+dn_i$ moles llegan a B y $-dn_i$ moles llegan a A. El cambio total en energía de Gibbs del sistema es la suma $dG = dG^A + dG^B$, o

$$dG = (\mu_i^B - \mu_i^A)\, dn_i.$$

Ahora bien, si μ_i^B es menor que μ_i^A, entonces dG es negativo y esta transferencia de materia disminuye la energía de Gibbs del sistema. Por tanto, la transferencia se produce de forma espontánea. Así, la sustancia i fluye espontáneamente de la región de alto μ_i a la de bajo μ_i. Este flujo continúa hasta que el valor de μ_i es uniforme en todo el sistema, es decir, hasta que el sistema alcanza el equilibrio. El hecho de que μ_i deba tener el mismo valor en todo el sistema es una condición importante de equilibrio que aplicaremos con mucha frecuencia.

La propiedad μ_i se denomina *potencial químico* de la sustancia i. La materia fluye espontáneamente de una región de potencial químico alto a una de potencial bajo, así como la corriente eléctrica fluye espontáneamente de una región de alto potencial eléctrico a una de bajo potencial, o la masa fluye espontáneamente de una posición de alto potencial gravitacional a una de bajo potencial. Otro nombre que suele darse a μ_i es *tendencia de escape* de i. Si el potencial químico de un componente en un sistema es alto, éste tiene gran tendencia de escape, mientras que si es bajo, su tendencia de escape es pequeña.

11.3 LA ENERGIA DE GIBBS DE UNA MEZCLA

El hecho de que los μ_i sean propiedades intensivas implica que sólo pueden depender de otras propiedades intensivas tales como temperatura, presión y de variables intensivas de composición como las razones o las fracciones mol. Dado que μ_i depende de los números de moles sólo a través de variables de composición intensiva, es fácil deducir una relación importante.

Consideremos la transformación siguiente:

	Estado inicial T, p	*Estado final* T, p
Sustancias	1 2 3	1 2 3
Número de moles	0 0 0	n_1 n_2 n_3
Energía de Gibbs	$G = 0$	G

Se logra esta transformación considerando gran cantidad de una mezcla de composición uniforme, en equilibrio a temperatura y presión constantes. Imaginemos una superficie matemática pequeña y cerrada, como una esfera que se halla completamente en el interior de esta mezcla y forma la frontera que encierra nuestro sistema termodinámico. Designamos la energía de Gibbs de este sistema por G^* y el número de moles de la especie i-ésima del sistema, por n_i^*. Nos preguntamos ahora cuánto aumentará la energía de Gibbs del sistema si se hace crecer esta superficie matemática de modo que contenga mayor cantidad de la mezcla. Podemos imaginar que la frontera final se amplía y deforma de

manera tal que encierre cualquier cantidad deseada de mezcla en un recipiente de cualquier forma. Supongamos que la energía de Gibbs del sistema ampliado sea G y que el número de moles sea n_i. Obtenemos el cambio en energía de Gibbs integrando la ecuación (11.7) a T y p constantes; esto es,

$$\int_{G^*}^{G} dG = \sum_i \mu_i \int_{n_i^*}^{n_i} dn_i;$$

$$G - G^* = \sum_i \mu_i (n_i - n_i^*). \tag{11.8}$$

Las μ_i se sacaron del signo de integral, debido a que, como se demostró antes, cada μ_i debe tener el mismo valor en cualquier parte de un sistema en equilibrio. Imaginemos ahora que nuestra pequeña frontera inicial se reduce hasta encerrar un volumen cero, entonces $n_i^* = 0$ y $G^* = 0$. Esto reduce la ecuación (11.8) a

$$G = \sum_i n_i \mu_i. \tag{11.9}$$

La regla de adición de la ecuación (11.9) es una propiedad muy importante de los potenciales químicos. Conociendo los potenciales químicos y el número de moles de cada constituyente de una mezcla puede calcularse, empleando la ecuación (11.9), la energía de Gibbs total, G, de la mezcla a temperatura y presión especificadas. Si el sistema contiene sólo una sustancia, entonces la ecuación (11.9) se reduce a $G = n\mu$, o

$$\mu = \frac{G}{n}. \tag{11.10}$$

Según la ecuación (11.10), el μ de una sustancia pura es simplemente la *energía de Gibbs molar*; por esta razón se introdujo el símbolo μ para la energía de Gibbs en la sección 10.8. En mezclas, μ_i es la *energía de Gibbs parcial molar* de la sustancia i.

11.4 POTENCIAL QUIMICO DE UN GAS IDEAL PURO

El potencial químico de un gas ideal puro está dado explícitamente por la ecuación (10.47):

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln p. \tag{11.11}$$

Esta ecuación muestra que a una temperatura dada, la presión es una medida del potencial químico del gas. Si hay desigualdades de presión en el recipiente de un gas, entonces fluirá materia de las regiones de altas presiones (alto potencial químico) a las de bajas presiones (bajo potencial químico) hasta que la presión sea igual en todo el recipiente. La condición de equilibrio, igualdad de los potenciales químicos en todas partes, exige que la presión sea uniforme en todo el recipiente. Para gases no ideales es la fugacidad la que debe ser uniforme en todo el recipiente; sin embargo, como la fugacidad es una función de la temperatura y la presión, a una temperatura dada, valores iguales de fugacidad implican valores iguales de presión.

11.5 POTENCIAL QUIMICO DE UN GAS IDEAL EN UNA MEZCLA DE GASES IDEALES

Consideremos el sistema indicado en la figura 11.1. El compartimiento de la derecha contiene una mezcla de hidrógeno con una presión parcial p_{H_2} y nitrógeno con una presión parcial p_{N_2}; la presión total es $p = p_{H_2} + p_{N_2}$. La mezcla está separada del compartimiento izquierdo por una membrana de paladio. Debido a que el hidrógeno puede pasar libremente a través de la membrana, el compartimiento izquierdo contiene hidrógeno puro. Cuando se alcanza el equilibrio, la presión del hidrógeno puro en el sector izquierdo es igual, por definición, a la presión parcial del hidrógeno en la mezcla (véase Sec. 2.8). La condición exige que el potencial químico del hidrógeno tenga el mismo valor en ambos sectores del recipiente:

$$\mu_{H_2(\text{puro})} = \mu_{H_2(\text{mez})}.$$

El potencial químico del hidrógeno puro bajo una presión p_{H_2} es, según la ecuación (11.11),

$$\mu_{H_2(\text{puro})} = \mu^\circ_{H_2}(T) + RT \ln p_{H_2}.$$

Por tanto, en la mezcla debe ser

$$\mu_{H_2(\text{mez})} = \mu^\circ_{H_2}(T) + RT \ln p_{H_2}.$$

Esta ecuación muestra que el potencial químico del hidrógeno en una mezcla es una función logarítmica de la *presión parcial* del hidrógeno en la mezcla. Repitiendo la demostración con una mezcla de cualquier número de gases ideales y una membrana† permeable sólo a la sustancia i, puede demostrarse que el potencial químico de la sustancia i en la mezcla está dado por

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i, \tag{11.12}$$

donde p_i es la presión parcial de la sustancia i en la mezcla. La $\mu_i^\circ(T)$ tiene el mismo significado que para un gas puro; es el potencial químico del gas puro con una atmósfera de presión a temperatura T.

Aplicando la relación $p_i = x_i p$, donde x_i es la fracción mol de la sustancia i en la mezcla y p la presión total, para p_i de la ecuación (11.12), y desarrollando el logaritmo, se obtiene

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p + RT \ln x_i. \tag{11.13}$$

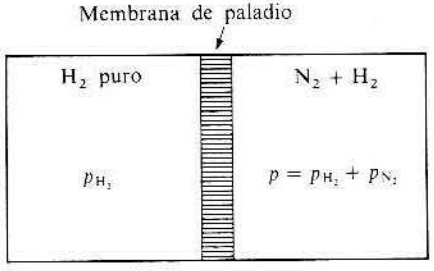


Fig. 11.1 Potencial químico de un gas en una mezcla.

† El hecho de que tales membranas se conozcan sólo para unos pocos gases no invalida el argumento.

Según la ecuación (11.11), los dos primeros términos de la ecuación (11.13) son μ para i pura con la presión p, en consecuencia (11.13) se reduce a

$$\mu_i = \mu_{i(\text{pura})}(T, p) + RT \ln x_i. \tag{11.14}$$

Como x_i es una fracción y su logaritmo es negativo, la ecuación (11.14) muestra que el potencial químico de cualquier gas en una mezcla es siempre menor que el potencial químico de gas puro bajo la misma presión total. Si un gas puro con una presión p se pone en contacto con una mezcla con la misma presión total, el gas puro fluirá espontáneamente hacia la mezcla. Esta es la interpretación termodinámica del hecho de que los gases, al igual que los líquidos y los sólidos, se difunden unos en otros.

La forma de la ecuación (11.14) sugiere una generalización. Supongamos que definimos una *mezcla ideal* o *solución ideal* en cualquier estado de agregación (sólido, líquido o gaseoso), como aquella en la cual el potencial químico de cada especie está dado por la expresión

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln x_i. \tag{11.14a}$$

En la ecuación (11.14a) interpretamos $\mu_i^\circ(T, p)$ como el potencial químico de la especie *pura* i en el *mismo estado de agregación que tiene la mezcla;* esto es, en una mezcla líquida, $\mu_i^\circ(T, p)$ es el potencial químico o energía de Gibbs molar del *líquido puro* i a temperatura T y presión p, y x_i es la fracción mol de i en la mezcla líquida. En el capítulo 13 presentaremos evidencia empírica apropiada para justificar esta generalización.

11.6 ENERGIA DE GIBBS Y ENTROPIA DE MEZCLADO

Como la formación de una mezcla a partir de sus constituyentes puros siempre es espontánea, este fenómeno debe ir acompañado por una disminución en la energía de Gibbs. Nuestro objetivo ahora es calcular la energía de Gibbs de la mezcla. El estado inicial se indica en la figura 11.2(a). Cada uno de los compartimientos contiene una sustancia pura bajo una presión p. Las divisiones que separan las sustancias se quitan y el estado final, indicado en la figura 11.2(b), es la mezcla con la misma presión p. La temperatura es la misma al principio y al final. Para las sustancias puras, las energías de Gibbs son

$$G_1 = n_1\mu_1^\circ, \qquad G_2 = n_2\mu_2^\circ, \qquad G_3 = n_3\mu_3^\circ.$$

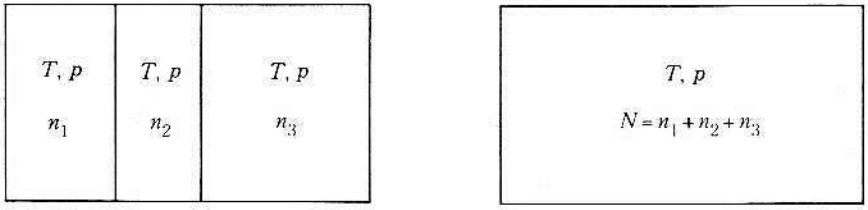


Fig. 11.2 Energía de Gibbs de mezclado. (a) Estado inicial. (b) Estado final.

La energía de Gibbs del estado inicial es simplemente la suma

$$G_{\text{inicial}} = G_1 + G_2 + G_3 = n_1\mu_1^\circ + n_2\mu_2^\circ + n_3\mu_3^\circ = \sum_i n_i\mu_i^\circ.$$

La energía de Gibbs en el estado final está dada por la regla de adición [Ec. (11.9)]:

$$G_{\text{final}} = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + n_3\mu_3 = \sum_i n_i\mu_i.$$

La energía de Gibbs de mezclado, $\Delta G_{\text{mez}} = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}}$, al incluir los valores de G_{final} y G_{inicial}, se transforma en

$$\Delta G_{\text{mez}} = n_1(\mu_1 - \mu_1^\circ) + n_2(\mu_2 - \mu_2^\circ) + n_3(\mu_3 - \mu_3^\circ) = \sum_i n_i(\mu_i - \mu_i^\circ).$$

Empleando el valor de $\mu_i - \mu_i^\circ$ según la ecuación (11.14a), obtenemos

$$\Delta G_{\text{mez}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + n_3 \ln x_3) = RT\sum_i n_i \ln x_i,$$

la cual puede expresarse en una forma más conveniente por medio de la sustitución $n_i = x_i n$, donde n es el número total de moles en la mezcla y x_i es la fracción mol de i. Según esto,

$$\Delta G_{\text{mez}} = nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3), \tag{11.15}$$

que es la expresión final para la energía de Gibbs de mezclado en función de las fracciones mol de sus constituyentes. Cada uno de los términos de la parte derecha es negativo y, por tanto, la suma es siempre negativa. A partir de la deducción, puede concluirse que al formarse una mezcla ideal de un número cualquiera de especies, la energía de Gibbs de mezclado será

$$\Delta G_{\text{mez}} = nRT\sum_i x_i \ln x_i. \tag{11.16}$$

Si hay sólo dos sustancias en la mezcla, entonces si $x_1 = x$, $x_2 = 1 - x$, la ecuación (11.16) se transforma en

$$\Delta G_{\text{mez}} = nRT[x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)]. \tag{11.17}$$

La figura 11.3 es una gráfica de la ecuación (11.17). La curva es simétrica respecto a $x = \frac{1}{2}$. La máxima disminución en la energía de Gibbs de mezclado se presenta cuando es igual el número de moles de los dos constituyentes. En un sistema de tres componentes, la máxima

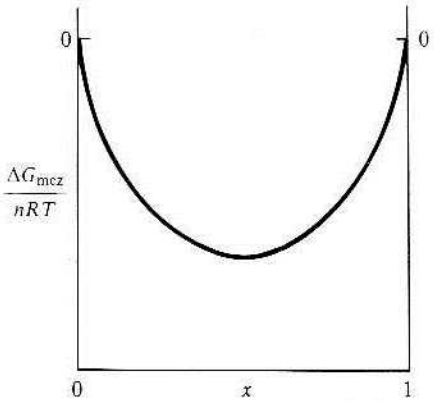


Fig. 11.3 $\Delta G_{\text{mez}}/nRT$ para una mezcla binaria ideal.

disminución de energía de Gibbs de mezclado se produce si la fracción mol de cada sustancia es igual a $\frac{1}{3}$, y así sucesivamente.

La diferenciación de $\Delta G_{\text{mez}} = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}}$, respecto a la temperatura, da directamente ΔS_{mez}, mediante la ecuación (11.4a):

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mez}}}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \left(\frac{\partial G_{\text{final}}}{\partial T}\right)_{p,n_i} - \left(\frac{\partial G_{\text{inicial}}}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -(S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}});$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mez}}}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -\Delta S_{\text{mez}}. \tag{11.18}$$

Diferenciando ambos miembros de la ecuación (11.16) con relación a la temperatura, obtenemos

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mez}}}{\partial T}\right)_{p,n_i} = nR \sum_i x_i \ln x_i,$$

de modo que la ecuación (11.18) se transforma en

$$\Delta S_{\text{mez}} = -nR \sum_i x_i \ln x_i. \tag{11.19}$$

La forma funcional de la entropía de mezclado es la misma que la de la energía de Gibbs de mezclado, excepto que T no se presenta como un factor y aparece un signo menos en la expresión para la entropía de mezclado. El signo menos significa que la entropía de mezclado es siempre positiva, mientras que la energía de Gibbs de mezclado es siempre negativa. La entropía de mezclado positiva corresponde al aumento de aleatoriedad que se produce al mezclarse las moléculas de varias clases. La expresión para la entropía de mezclado de la ecuación (11.19) debe compararse con la de la ecuación (9.75) obtenida a partir del argumento estadístico. Obsérvese que N en la ecuación (9.75) es el número de moléculas, mientras que en la ecuación (11.19), n es el número de moles; por tanto, en las dos ecuaciones aparecen constantes diferentes, R y k.

En la figura 11.4 aparece una representación de la entropía de mezclado para una mezcla binaria, según la ecuación

$$\Delta S_{\text{mez}} = -nR[x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)]. \tag{11.20}$$

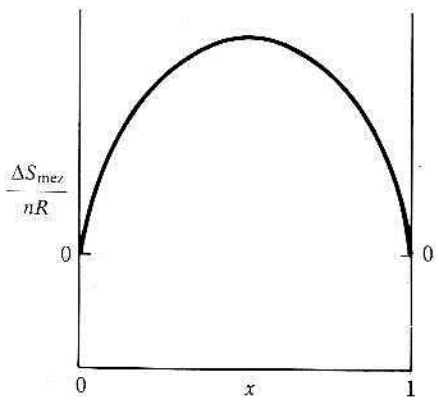


Fig. 11.4 $\Delta S_{\text{mez}}/nR$ para una mezcla binaria ideal.

La entropía de mezclado tiene un valor máximo cuando $x = \frac{1}{2}$. Empleando este valor en la ecuación (11.20), para la entropía de mezclado por mol de mezcla, se obtiene

$$\Delta S_{\text{mez}}/n = -R(\tfrac{1}{2} \ln \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} \ln \tfrac{1}{2}) = -R \ln \tfrac{1}{2} = +0.693R = 5.76 \text{ J/K mol.}$$

En una mezcla que contiene sólo dos sustancias, la entropía de mezclado por mol de la mezcla final varía entre 0 y 5,76 J/K, dependiendo de la composición.

El calor de mezclado puede calcularse por medio de la ecuación

$$\Delta G_{\text{mez}} = \Delta H_{\text{mez}} - T\Delta S_{\text{mez}}, \tag{11.21}$$

empleando los valores de la energía de Gibbs y la entropía de mezclado de las ecuaciones (11.16) y (11.19). La ecuación (11.21) se transforma en

$$nRT \sum_i x_i \ln x_i = \Delta H_{\text{mez}} + nRT \sum_i x_i \ln x_i,$$

que viene a ser

$$\Delta H_{\text{mez}} = 0. \tag{11.22}$$

No hay efecto de calor asociado con la formación de una mezcla ideal.

Empleando el resultado $\Delta H_{\text{mez}} = 0$, la ecuación (11.21) se transforma en

$$-\Delta G_{\text{mez}} = T\Delta S_{\text{mez}}. \tag{11.23}$$

La ecuación (11.23) muestra que la fuerza impulsora, $-\Delta G_{\text{mez}}$, que produce la mezcla, es en su totalidad un efecto de entropía. El estado de mezcla es un estado más aleatorio y, por tanto, más probable. Si se usa el valor de 5,76 J/K mol para la entropía de mezclado, entonces a $T = 300$ K, $\Delta G_{\text{mez}} = -(300 \text{ K})(5.76 \text{ J/K mol}) = -1730$ J/mol. Así, la energía de Gibbs de mezclado de una mezcla ideal binaria varía desde 0 hasta -1730 J/mol. Como -1730 J/mol no es muy grande, en mezclas no ideales para las cuales el calor de mezclado no es cero, éste debe ser negativo o *sólo ligeramente positivo* para que la mezcla de las sustancias sea espontánea. Si el calor de mezclado es positivo y mayor que unos 1300 a 1600 J/mol de mezcla, entonces ΔG_{mez} es positivo y los líquidos no son miscibles y permanecen en dos capas diferentes.

El volumen de mezclado se obtiene diferenciando la energía de Gibbs de mezclado respecto a la presión, manteniéndose constantes la temperatura y la composición,

$$\Delta V_{\text{mez}} = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mez}}}{\partial p}\right)_{T, n_i}.$$

Sin embargo, la ecuación (11.16) expresa que la energía de Gibbs de mezclado es independiente de la presión, de modo que la derivada es cero; por tanto,

$$\Delta V_{\text{mez}} = 0. \tag{11.24}$$

Las mezclas ideales se forman sin que se produzcan cambios de volumen.

11.7 EQUILIBRIO QUIMICO EN UNA MEZCLA

Consideremos un sistema cerrado a temperatura constante y con una presión total constante. El sistema consta de una mezcla de varias especies químicas que pueden reaccionar según la ecuación

$$0 = \sum_i \nu_i A_i, \tag{11.25}$$

donde las A_i representan las fórmulas químicas de las sustancias y las ν_i representan los coeficientes estequiométricos. Esta es la notación empleada en la sección 1.7.1 para las reacciones químicas. Se entiende que las ν_i son negativas para los reactivos y positivas para los productos.

Ahora nos preguntamos si la energía de Gibbs de la mezcla aumenta o disminuye cuando la reacción avanza en el sentido indicado por la flecha. Si la energía de Gibbs disminuye a medida que la reacción avanza, entonces la reacción se realiza espontáneamente en la dirección señalada por la flecha. El avance de la reacción y la disminución de la energía de Gibbs continúan hasta que la energía de Gibbs del sistema alcanza un valor mínimo. Cuando se alcanza este valor, la reacción se encuentra en equilibrio. Si la energía de Gibbs del sistema aumenta a medida que la reacción avanza en la dirección de la flecha, la reacción será espontánea en dirección opuesta, con disminución de la energía de Gibbs. De nuevo, la mezcla alcanzará un valor mínimo de energía de Gibbs en la posición de equilibrio.

Debido a que T y p son constantes, al avanzar la reacción el cambio en la energía de Gibbs del sistema está dado por la ecuación (11.7), que se transforma en

$$dG = \sum_i \mu_i \, dn_i, \tag{11.26}$$

donde los cambios en los números de moles, dn_i, son los que resultan de la reacción química. Estos cambios no son independientes porque las sustancias reaccionan en razones estequiométricas. Supongamos que la reacción avanza en ξ moles, donde ξ es el avance de la reacción; entonces el número de moles de cada sustancia presente es

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi, \tag{11.27}$$

donde las n_i^0 son los números de moles de las sustancias presentes antes de que la reacción avance ξ moles. Como las n_i^0 son constantes, al diferenciar la ecuación (11.27) obtenemos

$$dn_i = \nu_i \, d\xi. \tag{11.28}$$

Utilizando la ecuación (11.28) en la (11.26), tenemos

$$dG = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi,$$

que se convierte en

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i. \tag{11.29}$$

La derivada, $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$, es la rapidez de aumento de la energía de Gibbs de la mezcla con el avance ξ de la reacción. Si esta derivada es negativa, la energía de Gibbs de la mezcla disminuye conforme la reacción progresa en la dirección indicada por la flecha, lo cual implica que la reacción es espontánea. Si esta derivada es positiva, el progreso de la reacción en la dirección indicada produciría un aumento en la energía de Gibbs del sistema; como eso no es posible, la reacción se efectuará de forma espontánea en la dirección opuesta. Si $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ es cero, la energía de Gibbs tiene un valor mínimo y la reacción se encuentra en equilibrio. Así, la condición de equilibrio para la reacción química es

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p,\text{eq}} = 0, \tag{11.30}$$

y

$$\left(\sum_i \nu_i \mu_i\right)_{\text{eq}} = 0. \tag{11.31}$$

La derivada en la ecuación (11.29) tiene la forma de un cambio de energía de Gibbs, ΔG, ya que es la suma de las energías de Gibbs de los productos de la reacción menos la suma de las energías de Gibbs de los reactivos. En consecuencia, escribiremos ΔG en lugar de $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ y llamaremos a ΔG la *energía de Gibbs de reacción*. De la deducción anterior, queda claro que para cualquier reacción química

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i. \tag{11.32}$$

La condición de equilibrio para *cualquier reacción química* es

$$\Delta G = (\textstyle\sum \nu_i \mu_i)_{\text{eq}} = 0. \tag{11.33}$$

Se coloca el subíndice eq en las cantidades determinadas por las ecuaciones (11.31) y (11.33) para enfatizar que en el equilibrio los valores de las μ están relacionadas de la manera particular indicada por esas ecuaciones. Como cada μ_i es $\mu_i(T, p, n_1^0, n_2^0, \ldots, \xi)$, la condición de equilibrio determina ξ_e como función de T, p y los valores específicos de números de moles iniciales.

11.8 COMPORTAMIENTO GENERAL DE G EN FUNCION DE ξ

La figura 11.5(a) muestra el comportamiento general de G en función de ξ en un sistema homogéneo. El avance, ξ, tiene un intervalo limitado de variación entre un valor mínimo, $\xi_{\text{mín}}$, y un valor máximo, $\xi_{\text{máx}}$. Para $\xi_{\text{mín}}$, uno o más de los productos se han consumido, mientras que a $\xi_{\text{máx}}$, se han consumido uno o más reactivos. En algún valor intermedio, ξ_e, G pasa por un mínimo. El valor ξ_e es el valor de equilibrio del avance. A la izquierda del mínimo, $\partial G/\partial \xi$ es negativo, indicando espontaneidad en la dirección de avance, mientras que a la derecha del mínimo, $\partial G/\partial \xi$ es positivo, indicando espontaneidad en la dirección inversa. Obsérvese que aunque en el caso ilustrado los productos tienen una energía de Gibbs intrínseca más alta que los reactivos, la reacción genera cierta cantidad de productos. Esto es consecuencia de la contribución de la energía de Gibbs de mezclado.

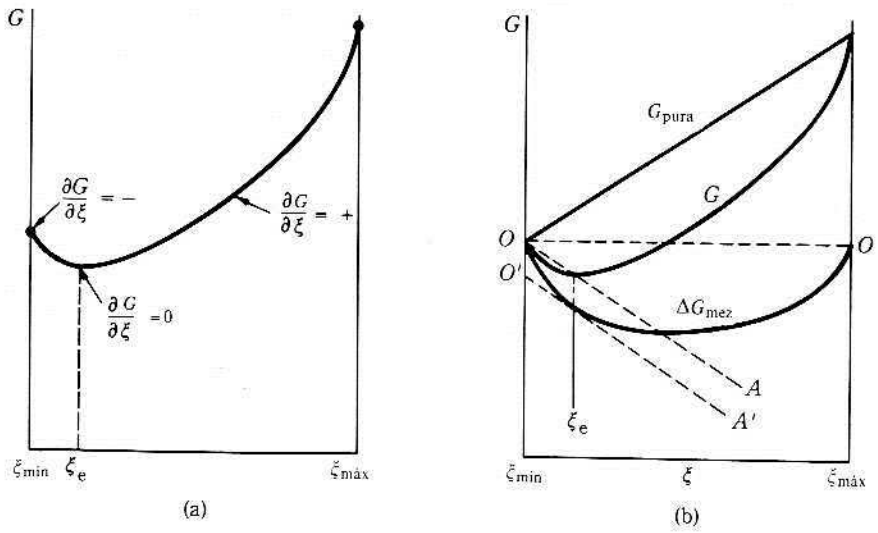


Fig. 11.5 Energía de Gibbs como una función del avance de la reacción.

Para cualquier composición, la energía de Gibbs de la mezcla tiene la forma

$$G = \sum_i n_i \mu_i.$$

Si sumamos y restamos $\mu_i^\circ(T, p)$, el potencial químico de la especie *pura* i en cada uno de los términos de la suma, obtenemos

$$G = \sum_i n_i(\mu_i^\circ + \mu_i - \mu_i^\circ) = \sum_i n_i \mu_i^\circ(T, p) + \sum_i n_i(\mu_i - \mu_i^\circ).$$

La primera suma es la energía de Gibbs total de los gases puros separados, G_{pura}. La última suma es la energía de mezclado, ΔG_{mez}. La energía de Gibbs del sistema está dada por

$$G = G_{pura} + \Delta G_{mez}. \tag{11.34}$$

La gráfica de G_{pura}, ΔG_{mez} y G en función del avance, aparece en la figura 11.5(b). Debido a que G_{pura} depende de ξ sólo a través de n_i, cada una de las cuales es una función lineal de ξ, vemos que G_{pura} es una función lineal de ξ. El mínimo en G se presenta en el punto donde ΔG_{mez} disminuye con la misma rapidez que aumenta G_{pura}. Diferenciando,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_{pura}}{\partial \xi}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial \xi}\right)_{T,p}.$$

En el equilibrio,

$$\left(\frac{\partial G_{pura}}{\partial \xi}\right)_{eq} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial \xi}\right)_{eq}.$$

Esta condición puede establecerse geométricamente por reflexión de la línea para G_{pura} en la horizontal OO, para obtener la línea OA, el punto en el que la línea $O'A'$, paralela a OA,

es tangente a la curva de ΔG_{mez} establece el valor del avance en el equilibrio. La ecuación (11.34) es correcta para cualquier equilibrio en un sistema homogéneo. La ecuación (11.34) es, de hecho, formalmente correcta para cualquier equilibrio, pero es necesario que cuando menos una fase sea una mezcla, sino, el término G_{mez} será cero y sólo aparecerá el primer término, G_{pura}.

La ecuación (11.34) indica que un sistema se acerca al estado de equilibrio, energía de Gibbs mínima, formando sustancias de energía de Gibbs intrínsecamente más baja, esto hace que G_{pura} sea pequeña. También disminuye su energía de Gibbs mezclando reactivos y productos. Se alcanza una situación intermedia entre un material puro que tiene una energía de Gibbs intrínseca baja y un estado altamente mezclado.

11.9 EQUILIBRIO QUIMICO EN UNA MEZCLA DE GASES IDEALES

Se ha demostrado [Ec. (11.12)] que la μ de un gas ideal en una mezcla está dada por

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i, \tag{11.35}$$

donde p_i es la presión parcial del gas en la mezcla. Se emplea este valor de μ_i en la ecuación (11.29) para calcular el ΔG de la reacción

$$\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C + \delta D,$$

donde A, B, C y D representan las fórmulas químicas de las sustancias, mientras α, β, γ y δ simbolizan los coeficientes estequiométricos. Entonces

$$\begin{aligned}\Delta G &= \gamma\mu_C^\circ + \gamma RT \ln p_C + \delta\mu_D^\circ + \delta RT \ln p_D - \alpha\mu_A^\circ - \alpha RT \ln p_A - \beta\mu_B^\circ - \beta RT \ln p_B, \\ &= \gamma\mu_C^\circ + \delta\mu_D^\circ - (\alpha\mu_A^\circ + \beta\mu_B^\circ) + RT[\gamma \ln p_C + \delta \ln p_D - (\alpha \ln p_A + \beta \ln p_B)].\end{aligned}$$

Sea

$$\Delta G^\circ = \gamma\mu_C^\circ + \delta\mu_D^\circ - (\alpha\mu_A^\circ + \beta\mu_B^\circ); \tag{11.36}$$

ΔG° es la energía de Gibbs *estándar* de la reacción. Combinando los términos logarítmicos,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta}. \tag{11.37}$$

El argumento del logaritmo se denomina *cociente propio de las presiones;* el numerador es el producto de las presiones parciales de los productos químicos, cada uno de ellos elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico, mientras que el denominador es el producto de las presiones parciales de los reactivos, elevando cada uno a la potencia de su coeficiente estequiométrico. Generalmente el cociente se abrevia mediante el símbolo Q_p:

$$Q_p = \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta}. \tag{11.38}$$

Esto reduce la ecuación (11.37) a

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p. \tag{11.39}$$

El signo de ΔG está determinado por el signo y magnitud del $\ln Q_p$, ya que, a una temperatura dada, ΔG° es una constante característica de la reacción. Si, por ejemplo, se hace la mezcla de modo que las presiones parciales de los reactivos sean muy grandes, y las de los productos, pequeñas, Q_p tendrá un valor fraccional pequeño y el $\ln Q_p$ será un número negativo grande. ΔG será, por tanto, más negativo y se aumenta la tendencia a la formación de productos.

En el equilibrio, $\Delta G = 0$, y la ecuación (11.37) será

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(p_C)_e^\gamma (p_D)_e^\delta}{(p_A)_e^\alpha (p_B)_e^\beta}, \tag{11.40}$$

donde el subíndice e indica que éstas son presiones parciales de *equilibrio*. El cociente de las presiones parciales de equilibrio es la constante de equilibrio de presiones K_p:

$$K_p = \frac{(p_C)_e^\gamma (p_D)_e^\delta}{(p_A)_e^\alpha (p_B)_e^\beta}. \tag{11.41}$$

Empleando una notación más general, sustituimos el valor de μ_i de la ecuación (11.35) en la ecuación (11.29), para obtener

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln p_i),$$

que puede escribirse como

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln p_i.$$

Pero

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \Delta G^\circ \tag{11.36a}$$

es el cambio en la energía de Gibbs estándar de la reacción, y $\nu_i \ln p_i = \ln p_i^{\nu_i}$. Así, la ecuación se convierte en

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \sum_i \ln p_i^{\nu_i}. \tag{11.37a}$$

Pero una suma de logaritmos es el logaritmo de un producto:

$$\ln p_1^{\nu_1} + \ln p_2^{\nu_2} + \ln p_3^{\nu_3} + \cdots = \ln (p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} p_3^{\nu_3} \cdots).$$

Este producto,

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} p_3^{\nu_3} \cdots,$$

es llamado el cociente propio de presiones, Q_p,

$$Q_p \equiv \prod_i p_i^{\nu_i}. \tag{11.38a}$$

Obsérvese que como los ν_i son negativos para los reactivos, para la reacción que estamos tratando, se tiene

$$\nu_1 = -\alpha, \qquad \nu_2 = -\beta, \qquad \nu_3 = \gamma, \qquad \nu_4 = \delta,$$

y

$$Q_p = p_A^{-\alpha} p_B^{-\beta} p_C^{\gamma} p_D^{\delta} = \frac{p_C^{\gamma} p_D^{\delta}}{p_A^{\alpha} p_B^{\beta}}. \tag{11.38b}$$

De forma similar, K_p puede escribirse como

$$K_p \equiv \prod_i (p_i)_e^{\nu_i}. \tag{11.41a}$$

La ecuación (11.40) se convierte en

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \tag{11.42}$$

La cantidad ΔG° es una combinación de los μ°, cada uno de los cuales es una función sólo de la temperatura; de aquí que ΔG° sea función sólo de la temperatura y, por tanto, K_p también. A partir de la medición de la constante de equilibrio de la reacción, puede calcularse ΔG° empleando la ecuación (11.42). Esta es la manera de obtener ΔG° para cualquier reacción.

■ **EJEMPLO 11.1** Para la reacción

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g),$$

la constante de equilibrio es $6{,}59 \times 10^{-3}$ a 450 °C. Calcúlese la energía de Gibbs estándar de la reacción a 450 °C.

Solución.

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -(8{,}314 \text{ J/K mol})(723 \text{ K}) \ln (6{,}59 \times 10^{-3}) \\ &= -(6010 \text{ J/mol})(-5{,}02) = +30\,200 \text{ J/mol}.\end{aligned}$$

Como ésta es la reacción de formación del amoniaco, tenemos que la energía de Gibbs estándar de formación del amoniaco es 30 200 J/mol a 450 °C.

11.10 EQUILIBRIO QUIMICO EN UNA MEZCLA DE GASES REALES

Si aplicamos el cálculo algebraico análogo para los gases reales, empleando la ecuación (10.48), la ecuación equivalente a la (11.41) es

$$K_f = \frac{(f_C)_e^{\gamma} (f_D)_e^{\delta}}{(f_A)_e^{\alpha} (f_B)_e^{\beta}}, \tag{11.43}$$

y la correspondiente a la ecuación (11.42),

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_f. \tag{11.44}$$

Para los gases reales, es K_f y no K_p, la que es función sólo de la temperatura.

11.11 LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO, K_x Y K_c

Algunas veces es conveniente expresar la constante de equilibrio para sistemas gaseosos en términos de fracciones mol, x_i, o de concentraciones, $\tilde{c}_i$, en lugar de las presiones parciales. La presión parcial, p_i, la fracción mol y la presión total, p, están relacionadas por medio de $p_i = x_i p$. Empleando esta relación para cada una de las presiones parciales en la constante de equilibrio, por la ecuación (11.41), se tiene

$$K_p = \frac{(p_C)_e^\gamma (p_D)_e^\delta}{(p_A)_e^\alpha (p_B)_e^\beta} = \frac{(x_C p)_e^\gamma (x_D p)_e^\delta}{(x_A p)_e^\alpha (x_B p)_e^\beta} = \frac{(x_C)_e^\gamma (x_D)_e^\delta}{(x_A)_e^\alpha (x_B)_e^\beta} p^{\gamma+\delta-\alpha-\beta}.$$

La constante de equilibrio de la fracción mol está definida por

$$K_x = \frac{(x_C)_e^\gamma (x_D)_e^\delta}{(x_A)_e^\alpha (x_B)_e^\beta}. \tag{11.45}$$

Entonces

$$K_p = K_x p^{\Delta\nu}, \tag{11.46}$$

donde $\Delta\nu = \Sigma \nu_i$ es la suma de los coeficientes estequiométricos del segundo miembro de la ecuación química menos la suma de los coeficientes del primer miembro. Reordenando la ecuación (11.46), se obtiene $K_x = K_p p^{-\Delta\nu}$. Como K_p es independiente de la presión, K_x dependerá de la presión a menos que $\Delta\nu$ sea cero.

Recordemos que en K_p las p_i son números puros — abreviaciones de la relación $p_i/(1\text{ atm})$, que escribiremos como p_i/p° [véase la exposición de las Ecs. (9.52), (9.53) y (10.47)]. Se deduce que la presión en la ecuación (11.46) también es un número puro; es una abreviación para $p/p^\circ = p/(1\text{ atm})$.

De manera análoga, debido a que la presión parcial de un gas está dada por $p_i = n_i RT/V$ y la concentración es $\tilde{c}_i = n_i/V$, se obtiene $p_i = \tilde{c}_i RT$. Introduciendo la presión estándar de manera explícita, se tiene

$$\frac{p_i}{p^\circ} = \frac{\tilde{c}_i RT}{p^\circ}.$$

Antes de sustituir esto en el K_p, es útil tener a $\tilde{c}_i$ en una relación adimensional; por tanto, multiplicamos y dividimos por una concentración estándar, $\tilde{c}^\circ$. Se tiene así,

$$\frac{p_i}{p^\circ} = \left(\frac{\tilde{c}_i}{\tilde{c}^\circ}\right)\left(\frac{\tilde{c}^\circ RT}{p^\circ}\right). \tag{11.47}$$

Como se tiene una relación de concentraciones, se deduce que

$$\frac{\tilde{c}_i}{\tilde{c}^\circ} = \frac{c_i}{c^\circ},$$

donde c_i y c° son concentraciones en mol/l, mientras que $\tilde{c}_i$ y $\tilde{c}^\circ$ son las concentraciones correspondientes en mol/m^3, la unidad SI de concentración. Al igual que antes, abreviaremos p_i/p° como p_i y $c_i/c^\circ = c_i/(1\text{ mol/l})$ como c_i. Entonces, se tiene

$$p_i = c_i\left(\frac{\tilde{c}^\circ RT}{p^\circ}\right), \tag{11.48}$$

en la cual p_i y c_i deben entenderse como los números puros a los que son iguales las relaciones $p_i/(1\text{ atm})$ y $c_i/(1\text{ mol/l})$. Si metemos estos valores de p_i en K_p, por el mismo argumento que usamos para obtener la ecuación (11.46), se encuentra que

$$K_p = K_c\left(\frac{\tilde{c}^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\Delta\nu}, \tag{11.49}$$

donde K_c es un cociente de concentraciones de equilibrio. K_c es función sólo de la temperatura.

Como la concentración estándar fue $c^\circ = 1$ mol/l, el valor correspondiente de $\tilde{c}^\circ = 10^3$ mol/m^3, entonces

$$\frac{\tilde{c}^\circ RT}{p^\circ} = \frac{(10^3\text{ mol/m}^3)(8{,}31441\text{ J/K mol})T}{101\,325\text{ Pa}} = 0{,}0820568\ T/\text{K},$$

y se tiene

$$K_p = K_c\left(\frac{RT}{101{,}325\text{ J/mol}}\right)^{\Delta\nu} = K_c(0{,}0820568\ T/\text{K})^{\Delta\nu}. \tag{11.50}$$

Obsérvese que la cantidad entre paréntesis es adimensional, como K_p y K_c.

11.12 ENERGIAS DE GIBBS ESTANDAR DE FORMACION

Obtenidos los valores de ΔG° a partir de la medición de constantes de equilibrio, es posible calcular valores convencionales de la energía de Gibbs molar estándar μ° de los compuestos individuales. Igual que en el caso de las entalpías estándar de las sustancias, tenemos libertad para asignar un valor de cero a la energía de Gibbs de los elementos, en su estado estable de agregación a 25 °C y a 1 atm de presión. Por ejemplo, a 25 °C

$$\mu^\circ(H_2, g) = 0, \qquad \mu^\circ(Br_2, l) = 0, \qquad \mu^\circ(S, \text{rómbico}) = 0.$$

Para la reacción de formación de un compuesto como el CO, se tiene

$$C(\text{grafito}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g),$$

$$\Delta G_f^\circ = \mu^\circ(CO, g) - [\mu^\circ(C, \text{grafito}) + \tfrac{1}{2}\mu^\circ(O_2, g)].$$

Como por convención $\mu^\circ(C, \text{grafito}) = 0$ y $\mu^\circ(O_2, g) = 0$, se tiene

$$\Delta G_f^\circ = \mu^\circ(CO, g) \tag{11.51}$$

En consecuencia, la energía de Gibbs estándar de formación de cualquier compuesto es igual a la energía de Gibbs molar estándar convencional de ese compuesto. En la tabla A-V se dan algunos valores de la energía de Gibbs estándar de formación a 25 °C.

Siempre es posible relacionar la composición de una mezcla en equilibrio con el valor de equilibrio del avance, ξ_e, los números de moles iniciales, n_i°, y los coeficientes estequiométricos, ν_i. Veremos dos ejemplos.

■ **EJEMPLO 11.2** La disociación de tetraóxido de dinitrógeno.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g).$$

Este equilibrio es fácil de estudiar en el laboratorio midiendo la densidad del vapor de la mezcla de equilibrio. En la formulación siguiente, las diversas cantidades se enlistan en columnas encabezadas por las fórmulas de los compuestos que aparecen en la ecuación química balanceada. Sea n° el número inicial de moles de N_2O_4, ξ_e el avance en el equilibrio y α_e la fracción disociada en el equilibrio $\alpha_e = \xi_e/n^\circ$.

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons 2NO_2(g)$
Coeficiente estequiométrico	-1	$+2$
Número de moles iniciales, n_i°	n°	0
Número de moles en el equilibrio, n_i	$n^\circ - \xi_e$	$0 + 2\xi_e$
Número total de moles, $n = n^\circ + \xi_e$		
Fracciones mol, x_i	$\dfrac{n^\circ - \xi_e}{n^\circ + \xi_e}$	$\dfrac{2\xi_e}{n^\circ + \xi_e}$
o, como $\alpha_e = \xi_e/n^\circ$, las x_i son	$\dfrac{1 - \alpha_e}{1 + \alpha_e}$	$\dfrac{2\alpha_e}{1 + \alpha_e}$
Presiones parciales, $p_i = x_i p$	$\left(\dfrac{1 - \alpha_e}{1 + \alpha_e}\right)p$	$\left(\dfrac{2\alpha_e}{1 + \alpha_e}\right)p$

Usando estos valores de las presiones parciales, se obtiene

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{\left(\dfrac{2\alpha_e}{1 + \alpha_e}p\right)^2}{\dfrac{1 - \alpha_e}{1 + \alpha_e}} = \frac{4\alpha_e^2 p}{1 - \alpha_e^2}, \qquad \textbf{(11.52)}$$

Según la ley del gas ideal, $pV = nRT$, donde $n = (1 + \alpha_e)n^\circ$. Así, $pV = n^\circ(1 + \alpha_e)RT$. Pero $n^\circ = w/M$, donde w es la masa de gas en el volumen V y M es la masa molar del N_2O_4. Entonces, si conocemos p, T, V y w, puede calcularse α_e y usando la ecuación (11.52), puede obtenerse K_p.

La medición de α_e a cualquier presión p basta para determinar K_p. A partir de K_p, puede calcularse el ΔG°. La dependencia de α_e de la presión puede obtenerse de forma explícita resolviendo la ecuación (11.52) para α_e:

$$\alpha_e = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p}}.$$

Está claro que conforme $p \to 0$, $\alpha_e \to 1$, mientras que conforme $p \to \infty$, $\alpha_e \to 0$. Esto es lo que debería esperarse a partir del principio de LeChatelier. A presiones moderadamente altas, $K_p \ll 4p$ y $\alpha_e = \frac{1}{2}K_p^{1/2}/p^{1/2}$, aproximadamente.

■ **EJEMPLO 11.3** La síntesis del amoniaco.

Supóngase que mezclamos un mol de N_2 con 3 moles de H_2 (la relación estequiométrica) y tenemos en consideración el equilibrio:

	$N_2(g)$	$+ 3H_2(g)$	$\rightleftharpoons 2NH_3(g)$
Coeficientes estequiométricos	-1	-3	2
Números de moles iniciales, n_i°	1	3	0
Números de moles en el equilibrio, n_i	$1 - \xi$	$3 - 3\xi$	2ξ
Número total de moles, $n = 4 - 2\xi$			
Fracciones mol, x_i	$\dfrac{1-\xi}{2(2-\xi)}$	$\dfrac{3(1-\xi)}{2(2-\xi)}$	$\dfrac{2\xi}{2(2-\xi)}$
Presiones parciales, $p_i = x_i p$	$\dfrac{1-\xi}{2(2-\xi)}p$	$\dfrac{3(1-\xi)}{2(2-\xi)}p$	$\dfrac{2\xi p}{2(2-\xi)}$

Observamos de inmediato que $p_{H_2} = 3p_{N_2}$; sustituyendo estos valores en K_p, se obtiene

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2}(3p_{N_2})^3} = \frac{p_{NH_3}^2}{3^3 p_{N_2}^4}.$$

Hallando la raíz cuadrada, se tiene

$$\frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^2} = 3^{3/2} K_p^{1/2}$$

o, usando las presiones parciales de la tabla,

$$3^{3/2} K_p^{1/2} = \frac{\dfrac{2\xi p}{2(2-\xi)}}{\left[\dfrac{(1-\xi)p}{2(2-\xi)}\right]^2} = 2^2 \frac{\xi(2-\xi)}{(1-\xi)^2 p}.$$

El análisis de la mezcla proporciona el valor de x_{NH_3}, a partir del cual puede obtenerse el valor de ξ en el equilibrio. Partiendo del valor experimental de ξ, puede calcularse K_p y de aquí, ΔG°. También puede formularse la expresión en función de p_{NH_3} y de la presión total. Como $p = p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3}$ y $p_{H_2} = 3p_{N_2}$, entonces $p = 4p_{N_2} + p_{NH_3}$, o bien $p_{N_2} = \frac{1}{4}(p - p_{NH_3})$. Entonces

$$\frac{p_{NH_3}}{(p - p_{NH_3})^2} = \frac{3^{3/2} K_p^{1/2}}{16}.$$

A partir de esta relación, puede calcularse la presión parcial de NH_3 a cualquier presión total. Si la conversión a NH_3 es baja, entonces $p - p_{NH_3} \approx p$, y $p_{NH_3} = 0{,}325 K_p^{1/2} p^2$, de forma que la presión parcial del amoniaco es casi proporcional al cuadrado de la presión. Si los reactivos no se mezclan originalmente en la reacción estequiométrica, la expresión es más compleja.

La medición de la presión parcial de NH_3 en el equilibrio a temperatura y presión dadas, proporciona el valor de ΔG° para esta reacción, que es el doble de la energía de Gibss molar estándar convencional del NH_3 a esa temperatura.

Obsérvese que hemos omitido los subíndices en ξ_e y $(p_{NH_3})_e$ para evitar una notación complicada. En general, eliminaremos el subíndice excepto cuando sea necesario para evitar confusión. Debe tenerse presente que todas las cantidades en la constante de equilibrio son valores de equilibrio.

11.13 DEPENDENCIA DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA

La constante de equilibrio puede expresarse como

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}. \tag{11.53}$$

Diferenciando, se obtiene

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT}. \tag{11.54}$$

Dividiendo la ecuación (11.36a) por T, se obtiene

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \sum_i \bar{\nu}_i \left(\frac{\mu_i^\circ}{T}\right).$$

Diferenciando, se tiene

$$\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{d(\mu_i^\circ/T)}{dT}, \tag{11.55}$$

donde los μ_i° son las energías de Gibbs molares estándar de las sustancias puras. Usando valores molares en la ecuación de Gibbs-Helmholtz [Ec. (10.54)], tenemos $d(\mu_i^\circ/T)/dT = -\bar{H}_i^\circ/T^2$. Esta relación reduce la ecuación (11.55) a

$$\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = -\frac{1}{T^2}\sum_i \nu_i \bar{H}_i^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}, \tag{11.56}$$

dado que la suma es el aumento de entalpía estándar de la reacción, ΔH°. La ecuación (11.56) reduce la ecuación (11.54) a

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \qquad \text{o} \qquad \frac{d \log_{10} K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{2{,}303\, RT^2}. \tag{11.57}$$

La ecuación (11.57) se llama también ecuación de Gibbs-Helmholtz.

Si la reacción es exotérmica, ΔH° es negativo y la constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. Si la reacción es endotérmica, ΔH° es positivo, entonces K_p aumenta con el aumento de la temperatura. Como un aumento en la constante de

equilibrio implica un aumento en la conversión en productos, la ecuación (11.57) es la expresión matemática de un aspecto del principio de LeChatelier.

La ecuación (11.57) puede expresarse de forma más conveniente para su representación gráfica

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} d\left(\frac{1}{T}\right),$$

$$\frac{d \ln K_p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}, \qquad \frac{d \log_{10} K_p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{2{,}303\, R}. \tag{11.58}$$

La ecuación (11.58) muestra que la gráfica de $\ln K_p$ *versus* $1/T$ tiene pendiente igual a $-\Delta H^\circ/R$. Como ΔH° es casi constante, al menos en intervalos moderados de temperatura, la gráfica es con frecuencia lineal.

Si K_p se mide a varias temperaturas y se representan los datos como $\ln K_p$ *versus* $1/T$, la pendiente de la línea da un valor de ΔH° para la reacción mediante la ecuación (11.55). En consecuencia, pueden determinarse calores de reacción midiendo constantes de equilibrio en cierto intervalo de temperatura. Los valores de los calores de reacción obtenidos por este método no son tan precisos como los obtenidos por métodos calorimétricos de precisión. Sin embargo, el método de equilibrio puede aplicarse para reacciones que no son apropiadas para la medición calorimétrica directa. Más adelante veremos que algunas constantes de equilibrio pueden calcularse sólo a partir de cantidades medidas calorimétricamente.

Al obtener valores de ΔG° a varias temperaturas y el valor de ΔH° a partir de la gráfica de la ecuación (11.58), podemos calcular los valores de ΔS° para cada temperatura por la ecuación

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ. \tag{11.59}$$

La constante de equilibrio puede expresarse como una función explícita de la temperatura integrando la ecuación (11.57). Supongamos que a cierta temperatura T_0, el valor de la constante de equilibrio es $(K_p)_0$ y para cualquier otra temperatura T, el valor es K_p:

$$\int_{\ln (K_p)_0}^{\ln K_p} d(\ln K_p) = \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}\, dT, \qquad \ln K_p - \ln (K_p)_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}\, dT,$$

$$\ln K_p = \ln (K_p)_0 + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}\, dT. \tag{11.60}$$

Si ΔH° es una constante, entonces integrando, tenemos

$$\ln K_p = \ln (K_p)_0 - \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right). \tag{11.61}$$

A partir del conocimiento de ΔH_0 y de un valor de $(K_p)_0$ a cualquier temperatura T_0, podemos calcular K_p a cualquier otra temperatura.

Si sustituimos $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$ en la ecuación (11.53), obtenemos

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}. \tag{11.61a}$$

Esta relación es cierta siempre. Pero si ΔH° es constante, entonces ΔS° debe ser también constante y esta ecuación es equivalente a la (11.61). (Obsérvese que ΔH° constante implica que $\Delta C_p^\circ = 0$; pero si $\Delta C_p^\circ = 0$, entonces ΔS° debe ser también constante.)

Si ΔH° no es una constante, puede expresarse generalmente (Sec. 7.24) como una serie de potencias en T:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + A'T + B'T^2 + C'T^3 + \cdots.$$

Empleando este valor para ΔH° en la ecuación (11.60) e integrando, obtenemos

$$\ln K_p = \ln (K_p)_0 - \frac{\Delta H_0^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{A'}{R}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \frac{B'}{R}(T - T_0) + \frac{C'}{2R}(T^2 - T_0^2) + \cdots, \tag{11.62}$$

que tiene la forma funcional general

$$\ln K_p = \frac{A}{T} + B + C \ln T + DT + ET^2 + \cdots, \tag{11.63}$$

en la cual A, B, C, D y E son constantes. Las ecuaciones que tienen la forma general de la ecuación (11.63) se emplean a menudo para calcular la constante de equilibrio a 25 °C (de manera que pueda tabularse) a partir de mediciones a otras temperaturas (a menudo más altas). Para evaluar las constantes deben conocerse los valores de ΔH° y las capacidades caloríficas de todos los reactivos y productos.

11.14 EQUILIBRIO ENTRE GASES IDEALES Y FASES CONDENSADAS PURAS

Si las sustancias que participan en el equilibrio químico se encuentran en más de una fase, el equilibrio es *heterogéneo*. Si todas las sustancias se encuentran presentes en una sola fase, el equilibrio es *homogéneo*. Hasta el momento sólo hemos analizado equilibrios homogéneos en gases. Si, además de gases, una reacción química involucra uno o más líquidos o sólidos *puros*, la expresión para la constante de equilibrio es algo diferente.

11.14.1 La descomposición de la piedra caliza

Consideremos la reacción

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g).$$

La condición de equilibrio es

$$[\mu(CaO, s) + \mu(CO_2, g) - \mu(CaCO_3, s)]_{eq} = 0.$$

Para cada gas presente, por ejemplo, CO_2, $[\mu(CO_2, g)]_{eq} = \mu^\circ(CO_2, g) + RT \ln (p_{CO_2})_e$. Mientras que para sólidos puros (y para líquidos puros si se presentan), debido a la poca

tendencia de la energía libre de una fase condensada a cambiar con la presión, tenemos

$$\mu(CaCO_3, s) = \mu^\circ(CaCO_3, s), \qquad \mu(CaO, s) = \mu^\circ(CaO, s).$$

La condición de equilibrio será

$$0 = \mu^\circ(CaO, s) + \mu^\circ(CO_2, g) - \mu^\circ(CaCO_3, s) + RT \ln (p_{CO_2})_e,$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln (p_{CO_2})_e. \tag{11.64}$$

En este caso, la constante de equilibrio es tan sólo

$$K_p = (p_{CO_2})_e.$$

La constante de equilibrio contiene sólo la presión del gas; sin embargo, ΔG° contiene las energías de Gibbs estándar de *todos* los reactivos y productos.

Sustancia	$CaCO_3$(s)	CaO(s)	CO_2(g)
μ°/(kJ/mol)	−1128,8	−604,0	−394,36
ΔH_f°/(kJ/mol)	−1206,9	−635,09	−393,51

Entonces para la reacción

$$\Delta G^\circ = -604{,}0 - 394{,}4 - (-1128{,}8) = 130{,}4 \text{ kJ/mol}$$

y

$$\Delta H^\circ = -635{,}1 - 393{,}5 - (-1206{,}9) = 178{,}3 \text{ kJ/mol}$$

La presión de equilibrio se calcula a partir de la ecuación (11.64).

$$\ln (p_{CO_2})_e = -\frac{130\,400 \text{ J/mol}}{(8{,}314 \text{ J/K mol})(298{,}15 \text{ K})} = -52{,}60;$$

$$(p_{CO_2})_e = 1{,}43 \times 10^{-23} \text{ atm} \qquad \text{(a 298 K)}.$$

Supóngase que queremos el valor a otra temperatura, 1100 K. Usamos la ecuación (11.61),

$$\ln (p_{CO_2})_{1100} = \ln (p_{CO_2})_{298} - \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

$$= -52{,}60 - \frac{178\,300 \text{ J/mol}}{8{,}314 \text{ J/K mol}}\left(\frac{1}{1100 \text{ K}} - \frac{1}{298{,}15 \text{ K}}\right) = 0{,}17;$$

$$(p_{CO_2})_{1100} = 0{,}84 \text{ atm}.$$

11.14.2 La descomposición del óxido mercúrico

Considérese la reacción

$$\mathrm{HgO(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Hg(l)} + \tfrac{1}{2}\mathrm{O_2(g)}.$$

La constante de equilibrio es $K_p = (p_{O_2})_e^{1/2}$. También

$$\Delta G^\circ = \mu^\circ(\mathrm{Hg, l}) + \tfrac{1}{2}\mu^\circ(\mathrm{O_2, g}) - \mu^\circ(\mathrm{HgO, s}) = -\mu^\circ(\mathrm{HgO, s}) = 58{,}56\ \mathrm{kJ/mol}.$$

Entonces

$$\ln (p_{O_2})_e = -\frac{58\,560\ \mathrm{J/mol}}{(8{,}314\ \mathrm{J/K\ mol})(298{,}15\ \mathrm{K})} = -23{,}62;$$

$$(p_{O_2})_e = 5{,}50 \times 10^{-11}\ \mathrm{atm}.$$

11.14.3 Equilibrio de vaporización

Un ejemplo importante de equilibrio entre gases ideales y fases condensadas puras es el equilibrio entre un líquido puro y su vapor:

$$\mathrm{A(l)} \rightleftharpoons \mathrm{A(g)}.$$

Supongamos que la presión de vapor en equilibrio sea p. Entonces

$$K_p = p \qquad \text{y} \qquad \Delta G^\circ = \mu^\circ(\mathrm{g}) - \mu^\circ(\mathrm{l}).$$

Aplicando la ecuación de Gibbs-Helmholtz (11.57), tenemos

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_{\mathrm{vap}}}{RT^2}, \tag{11.65}$$

que es la ecuación de Clausius-Clapeyron. Esta ecuación relaciona la dependencia de la temperatura de la presión de vapor de un líquido con el calor de vaporización. Una expresión análoga es válida para la sublimación de un sólido. Consideremos la reacción

$$\mathrm{A(s)} \rightleftharpoons \mathrm{A(g)}; \qquad K_p = p, \qquad \text{y} \qquad \Delta G^\circ = \mu^\circ(\mathrm{g}) - \mu^\circ(\mathrm{s}),$$

donde p es la presión de vapor para el equilibrio del sólido. Según el argumento anterior,

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_{\mathrm{sub}}}{RT^2}, \tag{11.66}$$

donde $\Delta H^\circ_{\mathrm{sub}}$ es el calor de sublimación del sólido. En ambos casos, la gráfica de $\ln p$ *versus* $1/T$ tiene una pendiente igual a $-\Delta H^\circ/R$ y es casi lineal.

*11.15 PRINCIPIO DE LECHATELIER

Es bastante fácil demostrar cómo afecta un cambio en la temperatura o la presión al valor de equilibrio del avance ξ_e de una reacción. Sólo necesitamos determinar el signo de las derivadas $(\partial\xi_e/\partial T)_p$ y $(\partial\xi_e/\partial p)_T$. Empezamos por escribir la identidad

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta G. \tag{11.67}$$

Como $(\partial G/\partial\xi)_{T,p}$ es en sí misma una función de T, p, y ξ, podemos escribir la expresión de la diferencial total,

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) dT + \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) dp + \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) d\xi. \tag{11.68}$$

Aplicando la ecuación (11.67) y haciendo $(\partial^2 G/\partial\xi^2) = G''$, la ecuación (11.68) se transforma en

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = \frac{\partial\, \Delta G}{\partial T} dT + \frac{\partial\, \Delta G}{\partial p} dp + G'' \, d\xi.$$

A partir de la ecuación fundamental, $(\partial\Delta G/\partial T) = -\Delta S$ y $(\partial\Delta G/\partial p) = \Delta V$, en la cual ΔS es el cambio de entropía para la reacción y ΔV es el cambio de volumen. De esta manera,

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = -\Delta S \, dT + \Delta V \, dp + G'' \, d\xi.$$

Si insistimos en que estas variaciones en temperatura, presión y avance, se producen mientras la reacción está en equilibrio, entonces $\partial G/\partial\xi = 0$ y, de ahí, $d(\partial G/\partial\xi) = 0$. En el equilibrio, $\Delta S = \Delta H/T$, así la ecuación viene a ser

$$0 = -\left(\frac{\Delta H}{T}\right)(dT)_{eq} + \Delta V (dp)_{eq} + G''_e (d\xi_e). \tag{11.69}$$

En el equilibrio, G es un mínimo; por tanto, G''_e tiene que ser positivo.

A presión constante, $dp = 0$ y la ecuación (11.69) se transforma en

$$\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{T G''_e}. \tag{11.70}$$

A temperatura constante, $dT = 0$ y la ecuación (11.69) será

$$\left(\frac{\partial \xi_e}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{G''_e}. \tag{11.71}$$

Las ecuaciones (11.70) y (11.71) son afirmaciones cuantitativas del principio de LeChatelier; describen la dependencia del avance de la reacción en equilibrio con la temperatura y la presión. Debido a que G''_e es positivo, el signo de $(\partial\xi_e/\partial T)_p$ depende del signo de ΔH. Si ΔH es $+$, una reacción endotérmica, entonces $(\partial\xi_e/\partial T)_p$ es $+$ y un aumento en la

temperatura aumenta el avance en el equilibrio. Para una reacción exotérmica, ΔH es $-$, entonces $(\partial \xi_e/\partial T)_p$ es $-$. Un aumento en la temperatura disminuye el avance del equilibrio.

De forma similar, el signo de $(\partial \xi_e/\partial p)_T$ depende de ΔV; si ΔV es $-$, el volumen de los productos es menor que el volumen de los reactivos y $(\partial \xi_e/\partial p)_T$ es positivo; el aumento en la presión aumenta el avance del equilibrio. A la inversa, si ΔV es $+$, entonces $(\partial \xi_e/\partial p)_T$ es $-$; el aumento en la presión disminuye el avance del equilibrio.

El efecto real de estas relaciones es que un aumento en la presión desplaza el equilibrio hacia el lado de menor volumen, mientras que una disminución de la presión, lo hace hacia el lado de mayor volumen. De forma análoga, un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia el lado de mayor entalpía, mientras que una disminución de la temperatura lo desplaza hacia el lado de menor entalpía.

Podemos expresar el principio de LeChatelier de la manera siguiente. Si se cambian los factores externos en los cuales se estableció el equilibrio, éste se desplazará de forma que neutralizará el efecto del cambio.

Por ejemplo, si se disminuye el volumen de un sistema no reactivo en una cantidad específica, la presión aumenta correspondientemente. En un sistema reactivo, el equilibrio se desplaza al lado de menor volumen (si $\Delta V \neq 0$), así el incremento de la presión es menor que en el caso no reactivo. La respuesta del sistema es moderada por el desplazamiento en la posición de equilibrio. Esto implica que la compresibilidad de un sistema reactivo es mucho mayor que la de uno no reactivo (véase Problema 11.39).

También, si extraemos una cantidad fija de calor de un sistema no reactivo, la temperatura disminuye en una cantidad definida. La extracción de la misma cantidad de calor de un sistema reactivo, no produciría una disminución tan pronunciada de la temperatura, ya que el equilibrio se desplazaría hacia el lado de menor entalpía (si $\Delta H \neq 0$). Esto implica que la capacidad calorífica de un sistema reactivo es mucho mayor que la del no reactivo (véase Problema 11.40). Esto es útil si el sistema puede usarse como un medio de transferencia o almacenamiento de calor.

Debe observarse aquí que hay ciertos tipos de sistemas que no obedecen el principio de LeChatelier en todos los casos (por ejemplo, los sistemas abiertos). Se ha pretendido atribuir una validez general para el principio. Sin embargo, si el principio tuviese tan amplia aplicación, su formulación debería ser mucho más compleja que la expresada aquí o en otros análisis elementales.

*11.16 CONSTANTES DE EQUILIBRIO A PARTIR DE MEDICIONES CALORIMETRICAS. LA TERCERA LEY EN SU CONTEXTO HISTORICO

Aplicando la ecuación de Gibbs-Helmholtz, podemos calcular la constante de equilibrio de una reacción a cualquier temperatura T si se conoce la constante de equilibrio a una temperatura T_0 y el ΔH° de la reacción. Por conveniencia, volvemos a escribir la ecuación (11.60),

$$\ln K_p = \ln (K_p)_0 + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}\, dT.$$

El ΔH° para cualquier reacción y su dependencia de la temperatura pueden determinarse por mediciones puramente térmicas (esto es, calorimétricas). Por tanto, de acuerdo con la ecuación (11.60), una medición de la constante de equilibrio a *una* sola temperatura junto con las mediciones térmicas de ΔH° y ΔC_p son suficientes para determinar el valor de K_p a cualquier otra temperatura.

El problema que se presenta consiste en si es o no posible calcular la constante de equilibrio a partir exclusivamente de cantidades que han sido determinadas calorimétricamente. En vista de la relación $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, puede calcularse la constante de equilibrio si conocemos ΔG°. Por definición, a cualquier temperatura T,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \tag{11.72}$$

Dado que ΔH° puede obtenerse por medio de mediciones térmicas, el problema se convierte en la pregunta de si ΔS° puede obtenerse o no a partir de mediciones térmicas únicamente.

Para cualquier sustancia simple

$$S_T^\circ = S_0^\circ + S_{0\to T}^\circ, \tag{11.73}$$

donde S_T° es la entropía de la sustancia a una temperatura T, S_0° es la entropía a 0 K y $S_{0\to T}^\circ$, el aumento de entropía si la sustancia se lleva desde 0 K hasta la temperatura T. La $S_{0\to T}^\circ$ puede medirse calorimétricamente. En una reacción química, aplicando la ecuación (11.73) para cada sustancia,

$$\Delta S^\circ = \Delta S_0^\circ + \Delta S_{0\to T}^\circ.$$

Colocando este resultado en la ecuación (11.72), obtenemos

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S_0^\circ - T\Delta S_{0\to T}^\circ.$$

Por tanto,

$$\ln K = \frac{\Delta S_0^\circ}{R} + \frac{\Delta S_{0\to T}^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}. \tag{11.74}$$

Dado que los dos últimos términos de la ecuación (11.74) pueden calcularse a partir de las capacidades caloríricas y de los calores de reacción, la única cantidad desconocida es ΔS_0°, el cambio en la entropía de la reacción a 0 K. En 1906, Nernst sugirió que para todas las reacciones químicas que comprendieran sólidos cristalinos, ΔS_0° es cero en el cero absoluto, el *teorema del calor de Nernst*. En 1913, Planck insinuó que la razón para que ΔS_0° sea cero, es que la entropía de cada sustancia individual que toma parte en tal reacción es cero. Es obvio que la afirmación de Planck incluye el teorema de Nernst. Por tanto, cualquiera de los dos es suficiente para determinar la constante de equilibrio a partir de las mediciones térmicas. Haciendo $\Delta S_0^\circ = 0$ en la ecuación (11.74), obtenemos

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}, \tag{11.75}$$

donde ΔS° es la diferencia, a una temperatura T, de las entropías de la tercera ley para las sustancias involucradas en la reacción. Así, es posible calcular las constantes de equilibrio a partir exclusivamente de datos calorimétricos, siempre y cuando cada sustancia de la reacción obedezca la tercera ley.

Nernst basó el teorema del calor en la evidencia de varias reacciones químicas. Los datos mostraron que, por lo menos para estas reacciones, ΔG° tendía a ΔH° al disminuir la temperatura; a partir de la ecuación (11.72),

$$\Delta G^\circ - \Delta H^\circ = -T\Delta S^\circ.$$

Si ΔG° y ΔH° se aproximan en valor, se deduce que el producto $T\Delta S^\circ \to 0$ conforme disminuye la temperatura. Esto puede suceder porque T va haciéndose más pequeña; sin embargo, el resultado se observó cuando el valor de T era aun del orden de los 250 K. Esto es una clara sugerencia de que $\Delta S^\circ \to 0$ conforme $T \to 0$, lo cual no es otra cosa que el teorema de Nernst.

La validez de la tercera ley se prueba comparando el cambio en entropía de una reacción, calculado a partir de las entropías de la tercera ley con el cambio de entropía calculado a partir de la medición del equilibrio. Se presentan discrepancias cuando una de las sustancias de la reacción no obedece la tercera ley. Algunas de estas excepciones de la tercera ley se describieron en la sección 9.17.

*11.17 REACCIONES QUIMICAS Y ENTROPIA DEL UNIVERSO

Una reacción química se efectúa a partir de un estado inicial arbitrario hasta llegar a un estado de equilibrio. Si el estado inicial tiene las propiedades T, p, G_1, H_1 y S_1, y las del estado de equilibrio son T, p, G_e, H_e, S_e, entonces el cambio de energía de Gibbs en la reacción es $\Delta G = G_e - G_1$; el cambio en la entalpía es $\Delta H = H_e - H_1$ y el cambio de entropía del *sistema* es $\Delta S = S_e - S_1$. Dado que la temperatura es constante, tenemos

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

y como la presión es constante, $Q_p = \Delta H$. El calor que fluye al entorno es $Q_s = -Q_p = -\Delta H$. Si suponemos que Q_s es transferida reversiblemente al entorno inmediato a la temperatura T, entonces el aumento de la entropía del entorno es $\Delta S_s = Q_s/T = -\Delta H/T$; o $\Delta H = -T\Delta S_s$. En razón de esta relación, tenemos

$$\Delta G = -T(\Delta S_s + \Delta S).$$

La suma de los cambios de entropía en el sistema y el entorno inmediato es el cambio de entropía en el universo. Tenemos la relación

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{universo}}.$$

En esta ecuación, vemos la equivalencia de los dos criterios sobre la espontaneidad: la disminución de la energía de Gibbs del sistema y el aumento de la entropía del universo. Si $\Delta S_{\text{universo}}$ es positivo, entonces ΔG es negativo. Obsérvese que *no* es necesario para la espontaneidad que la entropía *del sistema* aumente y que en muchas reacciones espontáneas la entropía disminuye, por ejemplo, $Na + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow NaCl$. La entropía *del universo* tiene que aumentar en cualquier transformación espontánea.

*11.18 REACCIONES ACOPLADAS

Acontece a menudo que reacciones útiles para obtener un producto determinado tienen un valor positivo de ΔG. Por ejemplo, la reacción

$$TiO_2(s) + 2Cl_2(g) \longrightarrow TiCl_4(l) + O_2(g), \qquad \Delta G^\circ_{298} = +152{,}3\ \text{kJ/mol},$$

sería recomendable para la producción de tetracloruro de titanio a partir del mineral TiO_2. El alto valor positivo de ΔG° indica que en el equilibrio sólo se encuentran presentes

trazas de $TiCl_4$ y O_2. Un aumento de la temperatura aumentaría el rendimiento de $TiCl_4$, pero no en la cantidad deseada para hacer la reacción verdaderamente útil. Sin embargo, si esta reacción se acopla con otra reacción asociada con un ΔG más negativo que $-152{,}3$ kJ/mol, entonces la reacción compuesta puede desarrollarse espontáneamente. Si deseamos impulsar la primera reacción, la segunda debe consumir uno de los productos, como el $TiCl_4$ es el producto deseado, la segunda reacción debe consumir oxígeno. Un buen candidato para esta reacción es

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g), \qquad \Delta G^\circ_{298} = -394{,}36 \text{ kJ/mol}.$$

El esquema de la reacción es

$$\text{reacciones acopladas} \begin{cases} TiO_2(s) + 2Cl_2(g) \longrightarrow TiCl_4(l) + O_2(g), & \Delta G^\circ_{298} = +152{,}3 \text{ kJ/mol}, \\ C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g), & \Delta G^\circ_{298} = -394{,}4 \text{ kJ/mol}, \end{cases}$$

y la reacción total es

$$C(s) + TiO_2(s) + 2Cl_2(g) \longrightarrow TiCl_4(l) + CO_2(g), \quad \Delta G^\circ_{298} = -242{,}1 \text{ kJ/mol}.$$

Debido a que ΔG tiene un valor negativo alto, esta reacción es espontánea. Por regla general, los óxidos metálicos no pueden ser transformados en cloruros por medio de una simple sustitución; en presencia de carbono, la cloración se produce fácilmente.

Las reacciones acopladas tienen gran importancia en los sistemas biológicos. Las funciones vitales en el organismo dependen a menudo de reacciones que aisladas tienen un ΔG positivo. Estas reacciones están acopladas a reacciones metabólicas con valores negativos muy altos para ΔG. Podemos señalar un ejemplo típico, el levantamiento de un peso por *Mr.* Universo es un hecho no espontáneo que incluye un aumento de la energía de Gibbs. El peso sube porque ese hecho va acoplado a los procesos metabólicos del organismo que implican una disminución de la energía de Gibbs suficiente para compensar el aumento asociado con el levantamiento del peso.

11.19 DEPENDENCIA DE LAS OTRAS FUNCIONES TERMODINAMICAS CON LA COMPOSICION

Al establecer la relación entre la energía de Gibbs y la composición, podemos obtener fácilmente la relación de las otras funciones con la composición. Consideremos la ecuación fundamental (11.7),

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \sum_i \mu_i\,dn_i.$$

Expresamos las definiciones de las otras funciones partiendo de G:

$$U = G - pV + TS,$$
$$H = G + TS,$$
$$A = G - pV.$$

Diferenciando cada una de estas definiciones, tenemos

$$dU = dG - p\,dV - V\,dp + T\,dS + S\,dT,$$
$$dH = dG + T\,dS + S\,dT,$$
$$dA = dG - p\,dV - V\,dp.$$

Sustituyendo dG por su valor en la ecuación (11.7), obtenemos

$$dU = T\,dS - p\,dV + \sum_i \mu_i\,dn_i, \tag{11.76}$$

$$dH = T\,dS + V\,dp + \sum_i \mu_i\,dn_i, \tag{11.77}$$

$$dA = -S\,dT - p\,dV + \sum_i \mu_i\,dn_i, \tag{11.78}$$

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \sum_i \mu_i\,dn_i. \tag{11.79}$$

Las ecuaciones (11.76) a (11.79) son las fundamentales para sistemas de composición variable, e implican que μ_i puede interpretarse de cuatro modos diferentes:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}. \tag{11.80}$$

La última igualdad de la ecuación (11.80), a saber,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}, \tag{11.81}$$

es aquella que hemos utilizado antes.

11.20 CANTIDADES MOLARES PARCIALES Y REGLAS DE ADITIVIDAD

Cualquier propiedad extensiva de una mezcla puede considerarse como una función de T, p, n_1, n_2, ... Por tanto, en correspondencia con cualquier propiedad extensiva, U, V, S, H, A, G, hay propiedades molares parciales, $\bar{U}_i$, $\bar{V}_i$, $\bar{S}_i$, $\bar{H}_i$, $\bar{A}_i$, $\bar{G}_i$. Las cantidades molares parciales están definidas por

$$\bar{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}, \qquad \bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}, \qquad \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}, \tag{11.82}$$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}, \qquad \bar{A}_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}, \qquad \bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}.$$

Si diferenciamos las ecuaciones que definen a H, A y G respecto a n_i, manteniendo constantes T, p, n_j y aplicamos las definiciones de las ecuaciones (11.82), obtenemos

$$\bar{H}_i = \bar{U}_i + p\bar{V}_i, \qquad \bar{A}_i = \bar{U}_i - T\bar{S}_i, \qquad \mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i. \tag{11.83}$$

Las ecuaciones (11.83) muestran que las cantidades molares parciales están relacionadas unas con otras de la misma manera que las totales. (El uso de μ_i para expresar la energía de Gibbs molar parcial es más común que $\bar{G}_i$.)

La diferencial total de cualquier propiedad extensiva toma entonces una forma análoga a la ecuación (11.7). Escogiendo S, V y H como ejemplos,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum_i \bar{S}_i \, dn_i; \tag{11.84}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum_i \bar{V}_i \, dn_i; \tag{11.85}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum_i \bar{H}_i \, dn_i. \tag{11.86}$$

Como $\bar{S}_i$, $\bar{V}_i$ y $\bar{H}_i$ son propiedades *intensivas*, deben tener el mismo valor en cualquier lugar de un sistema en equilibrio. Por tanto, podemos emplear exactamente el mismo argumento que el usado para G en la sección 11.3 para establecer las reglas de aditividad, a saber,

$$S = \sum_i n_i \bar{S}_i, \qquad V = \sum_i n_i \bar{V}_i, \qquad H = \sum_i n_i \bar{H}_i. \tag{11.87}$$

Sin embargo, procediendo de otra manera obtenemos una mejor comprensión.

La energía de Gibbs de una mezcla está dada por la ecuación (11.9), $G = \sum_i n_i \mu_i$. Si diferenciamos con relación a la temperatura (p y n_i son constantes), obtenemos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \sum_i n_i \left(\frac{\partial u_i}{\partial T}\right)_{p,n_i} \tag{11.88}$$

Según la ecuación (11.79), la derivada a la izquierda de la ecuación (11.88) es igual a $-S$. La derivada de la derecha se evalúa diferenciando la ecuación (11.81) con relación a T (suprimiendo los subíndices para simplificar la expresión):

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_i} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = -\bar{S}_i.$$

La segunda igualdad es correcta debido a que el orden de la diferenciación no importa (Sec. 9.6); la tercera, debido a que $\partial G/\partial T = -S$. Esto reduce la ecuación (11.88) a

$$S = \sum_i n_i \bar{S}_i, \tag{11.89}$$

que es la regla de aditividad para la entropía.

Diferenciando la ecuación (11.9) con relación a p, manteniendo constantes T y n_i, obtenemos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = \sum_i n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} \tag{11.90}$$

Diferenciando la ecuación (11.81) con relación a p, obtenemos

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \bar{V}_i,$$

debido a que $(\partial G/\partial p)_{T,n_i} = V$. La ecuación (11.90) se reduce entonces a

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i, \tag{11.91}$$

que es la regla de aditividad para el volumen. Las otras reglas de aditividad pueden establecerse a partir de éstas, aplicando la ecuación apropiada de la serie (11.83). Por ejemplo, multiplicando la última ecuación por n_i y sumando:

$$\sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i \bar{H}_i - T \sum_i n_i \bar{S}_i.$$

A la vista de las ecuaciones (11.9) y (11.89), tenemos

$$G = \sum_i n_i \bar{H}_i - TS,$$

pero, por definición, $G = H - TS$; por tanto,

$$H = \sum_i n_i \bar{H}_i. \tag{11.92}$$

De igual forma pueden deducirse las reglas de aditividad de U y A.

Cualquier propiedad extensiva J de un sistema cumple la regla de aditividad

$$J = \sum_i n_i \bar{J}_i, \tag{11.93}$$

donde $\bar{J}_i$ es la cantidad molar parcial

$$\bar{J}_i = \left(\frac{\partial J}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}. \tag{11.94}$$

Esto es también cierto para el número total de moles, $N = \sum_i n_i$, o la masa total, $M = \sum_i n_i M_i$. El número de moles molar parcial es siempre la unidad. La masa molar parcial de una sustancia es su masa molar.

11.21 LA ECUACION DE GIBBS-DUHEM

Una relación adicional entre los μ_i puede obtenerse diferenciando la ecuación (11.9):

$$dG = \sum_i (n_i\, d\mu_i + \mu_i\, dn_i),$$

pero, según la ecuación fundamental,

$$dG = -S\, dT + V\, dp + \sum_i \mu_i\, dn_i.$$

La sustracción de las dos ecuaciones da como resultado

$$\sum_i n_i\, d\mu_i = -S\, dT + V\, dp, \tag{11.95}$$

que es la ecuación de Gibbs-Duhem. Se presenta un caso especial importante si la temperatura y la presión permanecen constantes y sólo se producen variaciones en la composición; la ecuación (11.95) se transforma en

$$\sum_i n_i \, d\mu_i = 0 \qquad (T, p \text{ constantes}). \tag{11.96}$$

La ecuación (11.96) muestra que si la composición varía, los potenciales químicos no cambian independientemente, sino de una manera relacionada. Por ejemplo, en un sistema de dos constituyentes, la ecuación (11.96) se transforma en

$$n_1 \, d\mu_1 + n_2 \, d\mu_2 = 0 \qquad (T, p \text{ constantes}).$$

Reordenando, tenemos

$$d\mu_2 = -\left(\frac{n_1}{n_2}\right) d\mu_1. \tag{11.97}$$

Si una variación dada en la composición produce un cambio $d\mu_1$ en el potencial químico del primer componente, el cambio concomitante en el potencial químico del segundo componente, $d\mu_2$, estará dado por la ecuación (11.97).

Puede demostrarse mediante un argumento análogo que las variaciones con la composición de cualquiera de las cantidades molares están relacionadas por la ecuación

$$\sum_i n_i \, d\bar{J}_i = 0 \qquad (T, p \text{ constantes}). \tag{11.98}$$

donde $\bar{J}_i$ es cualquier cantidad molar parcial.

11.22 CANTIDADES MOLARES PARCIALES EN MEZCLAS DE GASES IDEALES

Las diferentes cantidades molares parciales para el gas ideal se obtienen de μ_i. A partir de la ecuación (11.13),

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p + RT \ln x_i = \mu_{i(\text{pura})} + RT \ln x_i.$$

Diferenciando, tenemos

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_i} = \left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T}\right)_{p, n_i} + R \ln p + R \ln x_i.$$

Pero $(\partial \mu_i / \partial T)_{p, n_i} = -\bar{S}_i$, de modo que

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^\circ - R \ln p - R \ln x_i = \bar{S}_{i(\text{pura})} - R \ln x_i. \tag{11.99}$$

De forma análoga, la diferenciación de μ_i respecto a la presión, manteniendo constantes T y todas las n_i, da como resultado,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_i} = \frac{RT}{p}.$$

Dado que $(\partial\mu_i/\partial p)_{T,n_i} = \bar{V}_i$, obtenemos

$$\bar{V}_i = \frac{RT}{p}. \tag{11.100}$$

Para una mezcla de gases ideales, $V = nRT/p$, donde n es el número total de moles de todos los gases en la mezcla. Por tanto,

$$\bar{V}_i = \frac{V}{n}, \tag{11.101}$$

lo cual muestra que en una mezcla de gases ideales el volumen molar parcial es simplemente el volumen molar promedio, y que el volumen molar parcial de todos los gases en la mezcla tiene el mismo valor.

A partir de las ecuaciones (11.13), (11.83), (11.99) y (11.100) es fácil demostrar que $\bar{H}_i = \mu_i^\circ + T\bar{S}_i^\circ = \bar{H}_i^\circ$ y que $\bar{U}_i = \bar{H}_i^\circ - RT = \bar{U}_i^\circ$.

*11.23 CALOR DIFERENCIAL DE SOLUCION

Si dn moles de un sólido puro i, con una entalpía molar $\bar{H}_i^\circ$, se añaden a una solución a T y p constantes en la cual la entalpía molar parcial es $\bar{H}_i$, el calor absorbido será $đq = dH = (\bar{H}_i - \bar{H}_i^\circ)dn$. (El sistema contiene sólido y solución.) El *calor diferencial de solución* se define como $đq/dn$:

$$\frac{đq}{dn} = \bar{H}_i - \bar{H}_i^\circ. \tag{11.102}$$

El calor diferencial de solución es una cantidad generalmente más útil que el calor integral de solución definido en la sección 7.22.

PREGUNTAS

11.1 ¿Cuál es la importancia del potencial químico? ¿Cuál es su interpretación?

11.2 ¿En qué sentido puede interpretarse el término $-\partial G/\partial\xi$ como la fuerza motriz hacia el equilibrio químico? Explíquese.

11.3 Represéntese en forma gráfica G *versus* ξ para una reacción con $\Delta G^\circ < 0$. ¿Qué papel representan ΔG° y la energía de Gibbs de mezclado en la determinación de la posición de equilibrio?

11.4 ¿Cuál es la diferencia entre K_p y Q_p para una reacción en fase gaseosa?

11.5 Si inicialmente $Q_p < K_p$ para un sistema de reacción, ¿cuál es el signo de la pendiente $\Delta G = \partial G/\partial\xi$? ¿Qué sucede posteriormente con las presiones de las especies en el sistema? Respóndanse las mismas preguntas para $Q_p > K_p$.

11.6 Dibújese una gráfica de G *versus* ξ para la «reacción» $A(l) \rightleftharpoons A(g)$ para tres presiones externas diferentes: p_{ext} menor que, igual a y mayor que $\exp[-\Delta G^\circ/RT]$. (ξ = la fracción de A en el estado gaseoso.) ¿Qué valor de la presión de vapor de equilibrio se obtiene a partir de la condición de equilibrio en relación con p_{ext}?

11.7 ¿Cuál es la relación entre los efectos de la temperatura en el equilibrio descritos por las ecuaciones (11.58) y (11.70)?

11.8 Aplíquese el principio de LeChatelier [Ec. (11.71)] para predecir el efecto de la presión en el equilibrio de la fase gaseosa a) $3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; b) $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$.

11.9 ¿Cuál es la utilidad práctica del teorema del calor de Nernst para el cálculo de constantes de equilibrio?

11.10 ¿Cuál es el origen del aumento de entropía del universo en una reacción para la cual $\Delta H^\circ \ll 0$ y $\Delta S^\circ < 0$?

PROBLEMAS

En todos los problemas siguientes, se supone que los gases son ideales.

11.1 Represéntese gráficamente el valor de $(\mu - \mu^\circ)/RT$ para un gas ideal en función de la presión.

11.2 La energía de Gibbs estándar convencional del amoniaco a 25 °C es $-16{,}5$ kJ/mol. Calcúlese el valor de la energía de Gibbs molar a $\frac{1}{2}$, 2, 10 y 100 atm.

11.3 Considérense dos gases puros A y B, cada uno a 25 °C y 1 atm de presión. Calcúlese la energía de Gibbs relativa a los gases sin mezclar para

a) una mezcla de 10 moles de A y 10 moles de B,
b) una mezcla de 10 moles de A y 20 moles de B.
c) Calcúlese el cambio en la energía de Gibbs si se agregan 10 moles de B a la mezcla de 10 moles de A con 10 moles de B.

11.4 a) Calcúlese la entropía de mezclado de 3 moles de hidrógeno con 1 mol de nitrógeno.
b) Calcúlese la energía de Gibbs de mezclado a 25 °C.
c) A 25 °C, calcúlese la energía de Gibbs de mezclado de $1 - \xi$ moles de nitrógeno, $3(1 - \xi)$ moles de hidrógeno y 2ξ moles de amoniaco en función de ξ. Grafíquense los valores desde $\xi = 0$ hasta $\xi = 1$ en intervalos de 0,2.
d) Si $\Delta G_f^\circ(NH_3) = -16{,}5$ kJ/mol a 25 °C, calcúlese la energía de Gibbs de la mezcla para valores desde $\xi = 0$ hasta $\xi = 1$ en intervalos de 0,2. Grafíquese G *versus* ξ si el estado inicial es la mezcla de 1 mol de N_2 y 3 moles de H_2. Compárese el resultado con la figura 11.5.
e) Calcúlese G para ξ_e a $p = 1$ atm.

11.5 Se mezclan cuatro moles de nitrógeno, n moles de hidrógeno y $(8 - n)$ moles de oxígeno a $T = 300$ K y $p = 1$ atm.

a) Escríbase la expresión para ΔG_{mez}/mol de mezcla.
b) Calcúlese el valor de n para el cual ΔG_{mez}/mol es mínimo.
c) Calcúlese el valor de ΔG_{mez}/mol de la mezcla en el mínimo.

11.6 Muéstrese que para una mezcla ideal ternaria, la energía de Gibbs mínima se obtiene si $x_1 = x_2 = x_3 = \frac{1}{3}$.

11.7 Considérese la reacción

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2\,HI(g).$$

a) Si hay un mol de H_2, un mol de I_2 y cero moles de HI antes de que avance la reacción, exprésese la energía de Gibbs de la mezcla de reacción en función del avance ξ.
b) ¿Qué forma tendría la expresión para G si el yodo estuviera presente como sólido?

11.8 A 500 K, tenemos los datos siguientes:

Sustancia	ΔH°_{500}/(kJ/mol)	S°_{500}/(J/K mol)
HI(g)	32,41	221,63
H_2(g)	5,88	145,64
I_2(g)	69,75	279.94

Se colocan un mol de H_2 y un mol de I_2 en un recipiente a 500 K. A esa temperatura sólo están presentes gases y se establece el equilibrio

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Calcúlese K_p a 500 K y la fracción mol de HI presente a 500 K y 1 atm. ¿Cuál sería la fracción mol de HI a 500 K y 10 atm?

11.9 a) Se mezclan cantidades equimolares de H_2 y CO. Con los datos de la tabla A-V, calcúlese la fracción mol de formaldehído, HCHO(g), el equilibrio, a 25 °C en función de la presión total. Evalúese esta fracción mol para una presión total de 1 atm y 10 atm.

b) Si se coloca un mol de HCHO(g) en un recipiente, calcúlese el grado de disociación en $H_2(g)$ y CO(g) a 25 °C para una presión total de 1 atm y 10 atm.

c) Calcúlese K_x a 10 atm y K_c para la síntesis del HCHO.

11.10 Para el ozono a 25 °C, $\Delta G_f^\circ = 163{,}2$ kJ/mol.

a) A 25 °C, calcúlese la constante de equilibrio K_p para la reacción

$$3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$$

b) Suponiendo que el avance en el equilibrio, ξ_e, es mucho menor que la unidad, muéstrese que $\xi_e = \sqrt[3]{pK_p}$. (Supóngase que el número de moles iniciales de O_2 es tres y el de O_3 es cero.)

c) Calcúlese K_x a 5 atm y K_c.

11.11 Considérese el equilibrio

$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g).$$

a 25 °C, $\Delta G_f^\circ = 66{,}07$ kJ/mol para NOCl(g) y $\Delta G_f^\circ = 86{,}57$ kJ/mol para NO(g). Si se mezclan NO y Cl_2 en una relación molar de 2:1, muéstrese que $x_{NO} = (2/pK_p)^{1/3}$ y $x_{NOCl} = 1 - \frac{3}{2}(2/pK_p)^{1/3}$ en el equilibrio. (Supóngase que $x_{NOCl} \approx 1$.) Obsérvese la dependencia de estas cantidades con la presión. Evalúese x_{NO} a 1 atm y a 10 atm.

11.12 Considérese la disociación del tetraóxido de nitrógeno: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ a 25 °C. Supóngase que se coloca 1 mol de N_2O_4 en un recipiente con una presión de 1 atm. Con los datos de la tabla A-V,

a) calcúlese el grado de disociación.

b) Si se introducen 5 moles de argón y se coloca la mezcla bajo una presión total de 1 atm, ¿cuál es el grado de disociación?

c) El sistema alcanza el equilibrio como en a). Si el volumen del recipiente se mantiene constante y se introducen 5 moles de argón, ¿cuál será el grado de disociación?

11.13 Calcúlese K_p para la reacción $H_2(g) + S(\text{rómbico}) \rightleftharpoons H_2S(g)$ a 25 °C, a partir de los datos de la tabla A-V. ¿Cuál es la fracción mol de H_2 presente en la fase gaseosa en el equilibrio?

11.14 Considérese el equilibrio siguiente a 25 °C:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g).$$

a) A partir de los datos de la tabla A-V, calcúlense ΔG° y ΔH° a 25 °C.

b) Calcúlese el valor de K_p a 600 K.

c) A 600 K, calcúlese el grado de disociación con una presión total de 1 atm y 5 atm.

11.15 A 25 °C, tenemos los datos siguientes:

Compuesto	ΔG_f°/(kJ/mol)	ΔH_f°/(kJ/mol)
$C_2H_4(g)$	68,1	52,3
$C_2H_2(g)$	209,2	226,7

a) Calcúlese K_p a 25 °C para la reacción

$$C_2H_4(g) \rightleftharpoons C_2H_2(g) + H_2(g).$$

b) ¿Cuál debe ser el valor de K_p para que a una presión total de 1 atm se disocie el 25 % de C_2H_4 en C_2H_2 y H_2?

c) ¿A qué temperatura tendrá K_p el valor determinado en el apartado b)?

11.16 A 25 °C, para la reacción

$$Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,Br(g),$$

tenemos $\Delta G^\circ = 161{,}67$ kJ/mol y $\Delta H^\circ = 192{,}81$ kJ/mol.

a) Calcúlese la fracción mol de átomos de bromo presentes en el equilibrio a 25 °C y $p = 1$ atm.

b) ¿A qué temperatura tendrá el sistema a 10 % en mol de átomos de bromo en equilibrio con vapor de bromo a $p = 1$ atm?

11.17 Para la reacción

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g),$$

la $K_p = 50{,}0$ a 448 °C y 66,9 a 350 °C. Calcúlese ΔH° para esta reacción.

11.18 A 600 K el grado de disociación del $PCl_5(g)$ según la reacción

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

es 0,920 con una presión de 5 atm.

a) ¿Cuál es el grado de disociación a 1 atm de presión?

b) Si el grado de disociación a 520 K y 1 atm es 0,80, ¿cuál es el valor de ΔH°, ΔG° y ΔS° a 520 K?

11.19 A 800 K, se mezclan 2 moles de NO con 1 mol de O_2. La reacción

$$2\,NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

llega al equilibrio con una presión total de 1 atm. El análisis del sistema muestra que hay 0,71 moles de oxígeno presentes en el equilibrio.

a) Calcúlese la constante de equilibrio para la reacción.

b) Calcúlese ΔG° para la reacción a 800 K.

11.20 Considérese el equilibrio

$$C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g).$$

Se introduce C_2H_6 en un recipiente a 1000 K y 1 atm de presión. En el equilibrio, la mezcla contiene 26 % en mol de H_2, 26 % en mol de C_2H_4 y 48 % en mol de C_2H_6.

a) Calcúlese K_p a 1000 K.

b) Si $\Delta H^\circ = 137{,}0$ kJ/mol, calcúlese el valor de K_p a 298,15 K.

c) Calcúlese ΔG° para esta reacción a 298,15 K.

11.21 Considérese el equilibrio

$$NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g).$$

Se coloca un mol de NO_2 en un recipiente y se permite el equilibrio a una presión total de 1 atm. El análisis muestra que

T	700 K	800 K
p_{NO}/p_{NO_2}	0,872	2,50

a) Calcúlese K_p a 700 K y 800 K.
b) Calcúlese ΔG° y ΔH°.

11.22 Considérese el equilibrio

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g).$$

a) A 1000 K la composición de una muestra de la mezcla de equilibrio es

Sustancia	CO_2	H_2	CO	H_2O
mol %	27,1	27,1	22,9	22,9

Calcúlese K_p y ΔG° a 1000 K.

b) Dada la respuesta del apartado a) y los datos

Sustancia	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	CO(g)	$H_2O(g)$
ΔH_f°/(kJ/mol)	−393,51	0	−110,52	−241,81

calcúlese ΔG° para esta reacción a 298,15 K.

11.23 El trióxido de nitrógeno se disocia según la ecuación

$$N_2O_3(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + NO(g).$$

A 25 °C y 1 atm de presión total, el grado de disociación es 0,30. Calcúlese ΔG° para esta reacción a 25 °C.

11.24 Considérese la síntesis del formaldehído:

$$CO(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CH_2O(g).$$

A 25 °C, $\Delta G^\circ = 24$, kJ/mol y $\Delta H^\circ = -7$ kJ/mol. Para $CH_2O(g)$, tenemos: $\bar{C}_p/R = 2{,}263 + 7{,}021(10^{-3})T - 1{,}877(10^{-6})T^2$. Las capacidades caloríficas de $H_2(g)$ y CO(g) están dadas en la tabla 7.1.

a) Calcúlese el valor de K_p a 1000 K suponiendo ΔH° independiente de la temperatura.
b) Calcúlese el valor de K_p a 1000 K teniendo en cuenta la variación de ΔH° con la temperatura y compárese el resultado con el de a).
c) A 1000 K compárese el valor de K_x a 1 atm de presión con su valor a 5 atm de presión.

11.25 A 25 °C, para la reacción

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g),$$

$\Delta H^\circ = 44{,}016$ kJ/mol. Si $\bar{C}_p(l) = 75{,}29$ J/K mol y $\bar{C}_p(g) = 33{,}58$ J/K mol, calcúlese ΔH° para esta reacción a 100 °C.

11.26 El bromo líquido hierve a 58,2 °C, la presión de vapor a 9,3 °C es 100 Torr. Calcúlese la energía de Gibbs estándar del $Br_2(g)$ a 25 °C

11.27 Considérese la reacción

$$FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$$

para la que tenemos

t/°C	600	1000
K_p	0,900	0,396

a) Calcúlese ΔH°, ΔG° y ΔS° para la reacción a 600 °C.
b) Calcúlese la fracción mol de CO_2 en la fase gaseosa a 600 °C.

$P_i = x_i P_T$

11.28 Si la reacción

$$Fe_2N(s) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons 2Fe(s) + NH_3(g)$$

alcanza el equilibrio a una presión total de 1 atm, el análisis del gas muestra que a 700 K y 800 K, $p_{NH_3}/p_{H_2} = 2{,}165$ y 1,083, respectivamente, si sólo había H_2 inicialmente con un exceso de Fe_2N. Calcúlese

a) K_p a 700 K y 800 K.
b) ΔH° y ΔS°.
c) ΔG° a 298,15 K.

11.29 A partir de los datos de la tabla A-V, hállense los valores de ΔG° y ΔH° para las reacciones

$$MCO_3(s) \rightleftharpoons MO(s) + CO_2(g); \quad (M = Mg, Ca, Sr, Ba).$$

En el supuesto de que para estas reacciones ΔH° no dependa de la temperatura, calcúlense las temperaturas a las cuales la presión de CO_2 en el equilibrio de estos sistemas de carbonato-óxido alcanza 1 atm. (Esta es la temperatura de descomposición del carbonato.)

11.30 El fósforo blanco sólido tiene una energía de Gibbs estándar convencional de cero a 25 °C. El punto de fusión es 44,2 °C y $\Delta H^\circ_{fus} = 2510$ J/mol P_4. La presión de vapor del fósforo blanco tiene los valores

t/°C	76,6	128,0	197,3
p/Torr	1	10	100

a) Calcúlese el ΔH°_{vap} del fósforo líquido.
b) Calcúlese el punto de ebullición del líquido.
c) Calcúlese la presión de vapor en el punto de fusión.
d) Suponiendo que el fósforo sólido, líquido y gaseoso está en equilibrio en el punto de fusión, calcúlese la presión de vapor del fósforo blanco sólido a 25 °C.
e) Calcúlese la energía de Gibbs estándar del fósforo *gaseoso* a 25 °C.

11.31 Para la reacción a 25 °C

$$Zn(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons ZnCl_2(s),$$

$\Delta G^\circ = -369{,}43$ kJ/mol y $\Delta H^\circ = -415{,}05$ kJ/mol. Grafíquese ΔG° en función de la temperatura en el intervalo de 298 K a 1500 K para esta reacción con la condición de que todas las sustancias están en sus estados de agregación estables a todas las temperaturas. Los datos son (T_f = punto de fusión, T_e = punto de ebullición):

	T_f/K	ΔH_{fus}/(kJ/mol)	T_e/K	ΔH_{vap}/(kJ/mol)
Zn	692,7	7,385	1180	114,77
$ZnCl_2$	548	23,0	1029	129,3

11.32 Para la reacción

$$Hg(l) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons HgO(s),$$

$$\Delta G^\circ/(J/mol) = -91\,044 + 1{,}54T \ln T - 10{,}33(10^{-3})T^2 - \frac{0{,}42 \times 10^5}{T} + 103{,}81T.$$

a) ¿Cuál es la presión de vapor del oxígeno sobre el mercurio líquido y HgO sólido a 600 K?
b) Exprésense $\ln K_p$, ΔH° y ΔS° como funciones de la temperatura.

11.33 Considérese la reacción

$$Ag_2O(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g),$$

para la cual $\Delta G^\circ/(J/mol) = 32\,384 + 17{,}32T \log_{10} T - 116{,}48T$.

a) ¿A qué temperatura la presión de oxígeno en el equilibrio será 1 atm?
b) Exprésense $\log_{10} K_p$, ΔH° y ΔS° como funciones de la temperatura.

11.34 Los valores de ΔG° y ΔH° a 25 °C para las reacciones

$$C(\text{grafito}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(g) \quad \text{y} \quad CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$$

pueden obtenerse a partir de los datos de la tabla A-V.

a) Suponiendo que los valores de ΔH° no cambien con la temperatura, calcúlese la composición (porcentaje en mol) del gas en equilibrio con grafito sólido a 600 K y 1000 K si la presión total es 1 atm. Cualitativamente, ¿cómo sería el cambio en la composición si se aumentara la presión?

b) Usando los datos de capacidad calorífica de la tabla 7.1, calcúlese la composición a 600 K y 1000 K (1 atm) y compárense los resultados con los de a).

c) Usando las constantes de equilibrio de b), calcúlese la composición a 1000 K y 10 atm de presión.

11.35 A 25 °C los datos para los diversos isómeros de C_5H_{10} en fase gaseosa son:

Sustancia	ΔH_f°/(kJ/mol)	ΔG_f°/(kJ/mol)	$\log_{10} K_f$
A = 1-penteno	−20,920	78,605	−13,7704
B = cis-2-penteno	−28,075	71,852	−12,5874
C = trans-2-penteno	−31,757	69,350	−12,1495
D = 2-metil-1-buteno	−36,317	64,890	−11,3680
E = 3-metil-1-buteno	−28,953	74,785	−13,1017
F = 2-metil-2-buteno	−42,551	59,693	−10,4572
G = ciclopentano	−77,24	38,62	−6,7643

Considérese el equilibrio

$$A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons D \rightleftharpoons E \rightleftharpoons F \rightleftharpoons G,$$

que puede establecerse utilizando un catalizador apropiado.

a) Calcúlense las relaciones mol (A/G), (B/G), ..., (F/G) presentes en el equilibrio a 25 °C.

b) ¿Dependen estas relaciones de la presión total?

c) Calcúlese el porcentaje en mol de las diversas especies en la mezcla de equilibrio.

d) Calcúlese la composición de la mezcla de equilibrio a 500 K.

11.36 A 25 °C, se tienen los datos siguientes:

Compuesto	CuO(s)	Cu_2O(s)	Cu(s)	O_2(g)
ΔH_f°/(kJ/mol)	−157	−169	—	—
ΔG_f°/(kJ/mol)	−130	−146	—	—
C_p°/(J/K mol)	42,3	63,6	24,4	29,4

a) Calcúlese la presión de oxígeno en el equilibrio sobre el cobre y el óxido cúprico a 900 K y a 1200 K, esto es, la constante de equilibrio para la reacción $2CuO(s) \rightleftharpoons 2Cu(s) + O_2(g)$.

b) Calcúlese la presión de oxígeno en el equilibrio sobre Cu_2O y Cu a 900 K y 1200 K.

c) ¿A qué temperatura y presión coexisten en equilibrio Cu, CuO, Cu_2O y O_2?

11.37 El estado estándar de energía de Gibbs cero para el fósforo es el fósforo blanco sólido, P_4(s). A 25 °C,

$$P_4(s) \rightleftharpoons P_4(g), \quad \Delta H^\circ = 58{,}9\ \text{kJ/mol}, \quad \Delta G^\circ = 24{,}5\ \text{kJ/mol};$$
$$\tfrac{1}{4}P_4(s) \rightleftharpoons P(g), \quad \Delta H^\circ = 316{,}5\ \text{kJ/mol}, \quad \Delta G^\circ = 280{,}1\ \text{kJ/mol};$$
$$\tfrac{1}{2}P_4(s) \rightleftharpoons P_2(g), \quad \Delta H^\circ = 144{,}0\ \text{kJ/mol}, \quad \Delta G^\circ = 103{,}5\ \text{kJ/mol}.$$

a) La molécula de P_4 consta de cuatro átomos de fósforo en los vértices de un tetraedro. Calcúlese la fuerza del enlace P—P en la molécula tetraédrica. Calcúlese la fuerza del enlace en P_2.
b) Calcúlense las fracciones mol de P, P_2 y P_4 en el vapor a 900 K y 1200 K y a 1 atm de presión total.

11.38 En un campo gravitacional, el potencial químico de una especie es incrementado por la energía potencial requerida para elevar un mol del material desde el nivel del suelo hasta la altura z. Entonces $\mu_i(T, p, z) = \mu_i(T, p) + M_i g z$, en la que $\mu_i(T, p)$ es el valor de μ_i al nivel del suelo, M_i es la masa molar y g es la aceleración gravitacional.
a) Muéstrese que si exigimos que el potencial químico sea el mismo en cualquier punto de una columna isotérmica de un gas ideal, esta forma del potencial químico resulta en la ley de distribución barométrica, $p_i = p_{i0} \exp(-M_i g z/RT)$.
b) Muéstrese que la condición de equilibrio químico es independiente de la presencia o ausencia del campo gravitacional.
c) Obténganse expresiones para la entropía y entalpía como funciones de z. [*Sugerencia:* Escríbase la diferencial de μ_i en función de dT, dp y dz.]

11.39 El grado de disociación, α, del N_2O_4 es una función de la presión. Muéstrese que si la mezcla permanece en equilibrio conforme varía la presión, la compresibilidad aparente $(-1/V)(\partial V/\partial p)_T = (1/p)[1 + \frac{1}{2}\alpha_e(1 - \alpha_e)]$. Muéstrese que la cantidad entre corchetes tiene un valor máximo en $p = \frac{3}{4}K_p$.

11.40 Se coloca un mol de N_2O_4 en un recipiente. Cuando se establece el equilibrio

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2,$$

la entalpía de la mezcla de equilibrio es

$$H = (1 - \xi_e)\overline{H}(N_2O_4) + 2\xi_e \overline{H}(NO_2).$$

Si la mezcla sigue en equilibrio conforme se aumenta la temperatura,
a) muéstrese que la capacidad calorífica está dada por

$$C_p/R = \overline{C}_p(N_2O_4)/R + \xi_e \Delta C_p/R + \tfrac{1}{2}\xi_e(1 - \xi_e^2)(\Delta H^\circ/RT)^2;$$

b) muéstrese que el último término tiene un valor máximo cuando $\xi_e = \frac{1}{3}\sqrt{3}$;
c) grafíquese C_p/R *versus* T desde 200 K hasta 500 K a $p = 1$ atm usando

$\overline{C}_p(N_2O_4)/R = 9{,}29$ y $\overline{C}_p(NO_2)/R = 4{,}47$, $\Delta H^\circ_{298} = 57{,}20$ kJ/mol, $\Delta G^\circ_{298} = 4{,}77$ kJ/mol.

11.41 Considérese el equilibrio

$$TiO_2(s) + 2Cl_2(g) \rightleftharpoons TiCl_4(l) + O_2(g).$$

$\Delta H_{vap}(TiCl_4) = 35{,}1$ kJ/mol a 409 K, el punto de ebullición normal del $TiCl_4$. A 298,15 K,

Sustancia	$TiO_2(s)$	$TiCl_4(l)$
ΔH_f°/(kJ/mol)	−945	−804
ΔG_f°/(kJ/mol)	−890	−737

a) Calcúlese K_p para la reacción a 500 K y 1000 K con 1 atm de presión.
b) Empleando datos de la tabla A-V para la reacción

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g),$$

calcúlese el valor de K_p para la reacción

$$C(\text{grafito}) + TiO_2(s) + 2Cl_2(g) \rightleftharpoons TiCl_4(g) + CO_2(g)$$

a 500 K y 1000 K.

c) Si se coloca en un recipiente 1 mol de TiO_2 y 2 moles de Cl_2 (y 1 mol de C cuando se necesite), calcúlese la fracción mol de TiO_2 convertido en $TiCl_4$ a 500 K y 1000 K si la presión total es 1 atm. Hágase esto para las reacciones de a) y b). Compárese el resultado de a) con el de b).

11.42 Considérense los dos equilibrios

$$A_2 \rightleftharpoons 2A \qquad (1)$$

$$AB \rightleftharpoons A + B, \qquad (2)$$

y supóngase que el ΔG°, y por tanto K_p, es el mismo para ambos. Muéstrese que el valor de equilibrio de $\xi_{máx}$ es mayor que el valor de equilibrio de $\xi_{mín}$. ¿Cuál es la razón física de este resultado?

11.43 Un atleta en el gimnasio levanta una masa de 50 kg una distancia vertical de 2,0 m, $g = 9{,}8\ m/s^2$. Se deja que la masa descienda la distancia de 2,0 m acoplada a un generador eléctrico. El generador eléctrico produce una cantidad igual de trabajo eléctrico, el cual es utilizado para producir aluminio mediante el proceso electrolítico de Hall.

$$Al_2O_3(sln) + 3C(grafito) \longrightarrow 2Al(l) + 3CO(g).$$

$\Delta G^\circ = 593$ kJ/mol. ¿Cuántas veces debe levantar el atleta la masa de 50 kg para proporcionar suficiente energía de Gibbs para producir una lata de refresco (≈ 27 g)? [*Nota:* Esta es la energía para la electrólisis. Se estima que el gasto total de energía necesario para producir aluminio a partir del mineral es cerca de tres veces esta cantidad.]

12

Equilibrio de fases en sistemas simples; la regla de las fases

12.1 LA CONDICION DE EQUILIBRIO

Para un sistema en equilibrio, el potencial químico de cada constituyente debe ser el mismo en cualquier parte del sistema. Si hay varias fases presentes, el potencial químico de cada sustancia debe tener el mismo valor en cada fase en la cual aparece la sustancia.

Para un sistema de un componente, $\mu = G/n$; dividiendo la ecuación fundamental por n, obtenemos

$$d\mu = -\bar{S}\,dT + \bar{V}\,dp, \tag{12.1}$$

donde $\bar{S}$ y $\bar{V}$ son la entropía molar y el volumen molar. Entonces

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\bar{S} \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \bar{V}. \tag{12.2a, b}$$

Las derivadas de las ecuaciones (12.2a, b) son las pendientes de las curvas μ *versus* T, y μ *versus* p, respectivamente.

12.2 ESTABILIDAD DE LAS FASES DE UNA SUSTANCIA PURA

Según la tercera ley de la termodinámica, la entropía de una sustancia es siempre positiva. Este hecho, combinado con la ecuación (12.2a), muestra que $(\partial\mu/\partial T)_p$ es siempre negativa. En consecuencia, la gráfica de μ *versus* T a presión constante es una curva con una pendiente negativa.

Para las tres fases de una sustancia simple, tenemos

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{sólido}}}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}_{\text{sólido}} \qquad \left(\frac{\partial \mu_{\text{liq}}}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}_{\text{liq}} \qquad \left(\frac{\partial \mu_{\text{gas}}}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}_{\text{gas}}. \tag{12.3}$$

A cualquier temperatura, $\bar{S}_{\text{gas}} \gg \bar{S}_{\text{liq}} > \bar{S}_{\text{sólido}}$. La entropía del sólido es pequeña, de modo que en la figura 12.1, la curva μ *versus* T para el sólido, curva S, tiene una pendiente

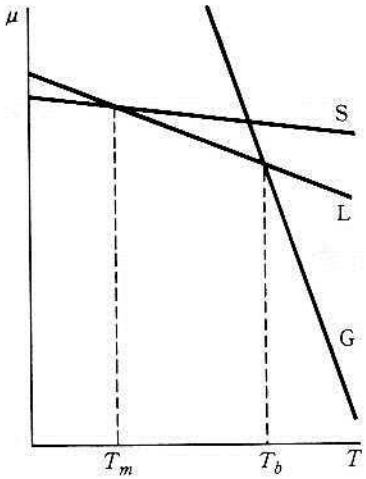


Fig. 12.1 *μ versus T* a presión constante.

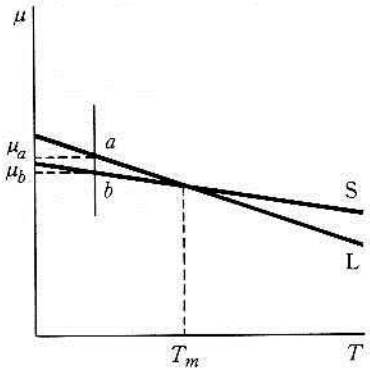


Fig. 12.2 *μ versus T* a presión constante.

ligeramente negativa. La curva *μ versus T* para el líquido tiene una pendiente un poco más negativa que la del sólido, curva L. La entropía del gas es mucho mayor que la del líquido, de aquí que la pendiente de la curva G tiene un valor negativo mayor. Las curvas han sido trazadas como líneas rectas; deberían ser ligeramente cóncavas hacia abajo. Sin embargo, esta sutileza no afecta el argumento.

Las condiciones termodinámicas para el equilibrio entre fases a presión constante se deducen fácilmente de la figura 12.1. Los estados sólido y líquido coexisten en equilibrio cuando $\mu_{\text{sólido}} = \mu_{\text{liq}}$, esto es, en los puntos de intersección de las curvas S y L. La temperatura correspondiente es T_m, o sea, la de fusión. De forma análoga, los estados líquido y gaseoso coexisten en equilibrio a la temperatura T_b, el punto de intersección de las curvas L y G, en el cual $\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{gas}}$.

El eje de la temperatura está dividido en tres intervalos. Por debajo de T_m, el sólido tiene el potencial químico más bajo. Entre T_m y T_b, el líquido tiene el mínimo potencial químico. Por encima de T_b el gas tiene el potencial químico más bajo. *La fase con el potencial químico más bajo es la fase estable.* Si la fase líquida estuviese presente en un sistema a una temperatura menor que T_m (Fig. 12.2), el potencial químico del líquido tendría el valor μ_a, mientras que el sólido tendría el valor μ_b. Así, el líquido podría congelarse espontáneamente a esta temperatura, debido a que el congelamiento disminuiría la energía de Gibbs. A una temperatura mayor que T_m, la situación es inversa, el μ del sólido es mayor que el del líquido y la fusión del sólido es espontánea, disminuyendo así la energía de Gibbs del sistema. En T_m, los potenciales químicos del sólido y del líquido son iguales, es decir, no predomina ninguna de las fases, coexisten en equilibrio. La situación es casi la misma cerca de T_b. Un poco por debajo de T_b, la fase líquida es estable, y un poco por encima de T_b, lo es la gaseosa.

El diagrama ilustra la secuencia familiar de fases que se observa si se calienta un sólido a presión constante. A temperaturas bajas, el sistema es completamente sólido, a una temperatura definida T_m, se forma el líquido. El líquido es estable hasta vaporizarse a una temperatura T_b. Esta serie de fases es consecuencia de la secuencia de los valores de entropía y, por tanto, es un resultado inmediato de la absorción de calor en la transformación de sólido a líquido y de líquido a gas.

12.3 DEPENDENCIA DE LAS CURVAS μ *VERSUS* T EN LA PRESION

En este momento es natural preguntar qué acontece a las curvas si se cambia la presión. Esta pregunta se responde aplicando la ecuación (12.2b) en la forma $d\mu = \bar{V}dp$. Si disminuye la presión, dp es negativa, $\bar{V}$ es positivo, por tanto, $d\mu$ es negativo y el potencial químico disminuye proporcionalmente al volumen de la fase. Como los volúmenes molares del líquido y del sólido son muy pequeños, el valor de μ disminuye muy poco; para el sólido desde a hasta a', para el líquido desde b hasta b' (Fig. 12.3a). El volumen del gas es aproximadamente 1000 veces mayor que el del sólido o el del líquido, por eso el μ del gas disminuye considerablemente, de c a c'. Las curvas a presiones menores se indican en la figura 12.3(b) como líneas discontinuas paralelas a las líneas originales. (La figura ha sido dibujada para el caso $\bar{V}_{\text{líq}} > \bar{V}_{\text{sólido}}$.) La figura 12.3(b) indica que se han desplazado ambas temperaturas de equilibrio (ambos puntos de intersección), el desplazamiento en la temperatura de fusión es pequeño, mientras que en la de ebullición es relativamente grande. El desplazamiento de la temperatura de fusión se ha exagerado para resaltarlo, pero en realidad es muy pequeño. La disminución de la temperatura de ebullición de un líquido por la disminución de la presión está ilustrada de forma clara. A presiones muy bajas, el intervalo de estabilidad de un líquido disminuye apreciablemente. Si la presión se reduce a un valor bajo suficiente, la temperatura de ebullición del líquido puede incluso caer por debajo de la de fusión del sólido (Fig. 12.4). Entonces no hay temperatura a la cual el líquido sea estable, el sólido sublima. A la temperatura T_s, el sólido y el vapor coexisten en equilibrio. La temperatura T_s es la de sublimación del sólido y depende bastante de la presión.

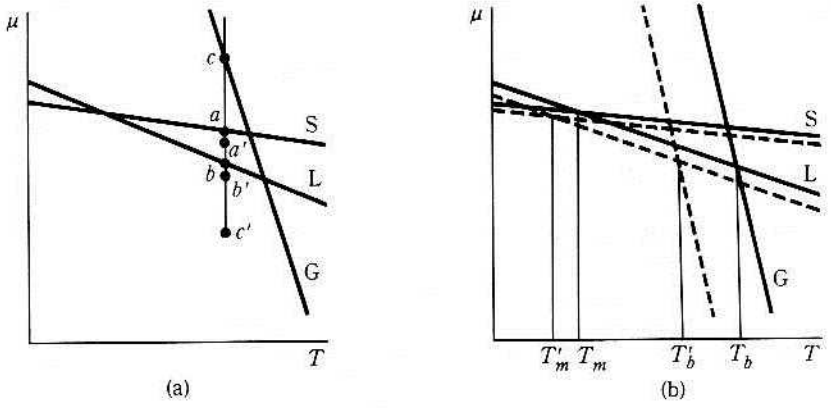


Fig. 12.3 Efecto de la presión en las temperaturas de fusión y ebullición. Las líneas continuas indican altas presiones, las discontinuas, bajas presiones.

Está claro que existe alguna presión a la cual las tres curvas se intersecan a la misma temperatura. Esta temperatura y presión definen al *punto triple*; las tres fases coexisten en equilibrio en el punto triple.

El que un material con presión reducida sublime o no en vez de fundirse, depende completamente de sus propiedades particulares. El agua, por ejemplo, sublima a presiones menores que 611 Pa. A mayor temperatura de fusión y a menor diferencia entre ésta y la de ebullición a 1 atm de presión, mayor será la presión a la cual se produce la sublimación.

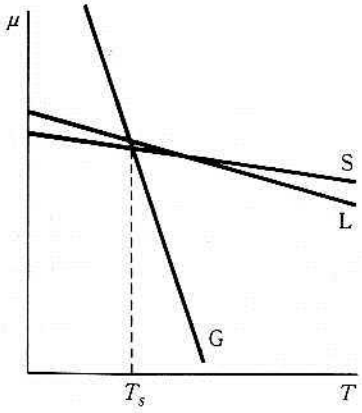


Fig. 12.4 *μ versus T* para una sustancia que sublima.

La presión (en atm) por debajo de la cual se produce la sublimación, puede valorarse para sustancias que obedecen la regla de Trouton mediante la fórmula

$$\ln p = -10{,}8\left(\frac{T_b - T_m}{T_m}\right). \tag{12.4}$$

12.4 ECUACION DE CLAPEYRON

La condición de equilibrio entre dos fases, α y β, de una sustancia pura es

$$\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p). \tag{12.5}$$

Si conociésemos las formas analíticas de las funciones μ_α y μ_β, sería posible, al menos en principio, resolver la ecuación (12.5) para

$$T = f(p) \quad \text{o bien} \quad p = g(T). \tag{12.6a, b}$$

La ecuación (12.6a) expresa el hecho, ilustrado en la figura 12.3(b), de que la temperatura de equilibrio depende de la presión.

Si las funciones μ_α y μ_β no se conocen en detalle, es posible, no obstante, obtener un valor para la derivada de la temperatura respecto a la presión. Considérese el equilibrio entre las fases α y β con una presión p, la temperatura de equilibrio es T. Entonces, a T y p, tenemos

$$\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p). \tag{12.7}$$

Si la presión se cambia hasta un valor $p + dp$, la temperatura de equilibrio será $T + dT$ y el valor de cada μ cambiará a $\mu + d\mu$. Por tanto, a $T + dT$, $p + dp$ la condición de equilibrio es

$$\mu_\alpha(T, p) + d\mu_\alpha = \mu_\beta(T, p) + d\mu_\beta. \tag{12.8}$$

Restando la ecuación (12.7) de la ecuación (12.8), obtenemos

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta. \tag{12.9}$$

Expresamos $d\mu$ explícitamente en términos de dp y dT, aplicando la ecuación fundamental, (12.1):

$$d\mu_\alpha = -\bar{S}_\alpha\, dT + \bar{V}_\alpha\, dp \qquad d\mu_\beta = -\bar{S}_\beta\, dT + \bar{V}_\beta\, dp. \tag{12.10}$$

Empleando las ecuaciones (12.10) en la ecuación (12.9), obtenemos

$$-\bar{S}_\alpha\, dT + \bar{V}_\alpha\, dp = -\bar{S}_\beta\, dT + \bar{V}_\beta\, dp.$$

Reordenando, resulta

$$(\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha)\, dT = (\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha)\, dp. \tag{12.11}$$

Si la transformación se expresa $\alpha \rightarrow \beta$, entonces $\Delta S = \bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha$, y $\Delta V = \bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha$, y la ecuación (12.11) se transforma en

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad \text{o bien} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \tag{12.12a, b}$$

Cualquiera de las dos ecuaciones (12.12) se denomina ecuación de Clapeyron.

La ecuación de Clapeyron es fundamental para cualquier análisis del equilibrio entre dos fases de una sustancia pura. Obsérvese que el primer miembro es una derivada ordinaria y no una derivada parcial. La razón de esto es evidente si observamos las ecuaciones (12.6).

La figura 12.3(b) muestra que las temperaturas de equilibrio dependen de la presión, ya que los puntos de intersección dependen de la presión. La ecuación de Clapeyron expresa la dependencia cuantitativa de la temperatura de equilibrio con la presión [Ec. (12.12a)], o la variación de la presión de equilibrio con la temperatura [Ec. (12.12b)]. Empleando esta ecuación, podemos representar de forma esquemática la presión de equilibrio en relación con la temperatura para cualquier transformación de fase.

12.4.1 Equilibrio sólido-líquido

Aplicando la ecuación de Clapeyron a la transformación sólido $\rightarrow$ líquido, tenemos

$$\Delta S = \bar{S}_{\text{liq}} - \bar{S}_{\text{sólido}} = \Delta S_{\text{fus}} \qquad \Delta V = \bar{V}_{\text{liq}} - \bar{V}_{\text{sólido}} = \Delta V_{\text{fus}}.$$

A la temperatura de equilibrio, la transformación es reversible, entonces $\Delta S_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}}/T$. La transformación de sólido a líquido siempre va acompañada de una absorción de calor, (ΔH_{fus} es $+$); por tanto,

$$\Delta S_{\text{fus}} \text{ es } + \quad \text{(para todas las sustancias).}$$

La cantidad ΔV_{fus} puede ser positiva o negativa, según la densidad del sólido sea mayor o menor que la del líquido; por tanto,

$$\Delta V_{\text{fus}} \text{ es } + \quad \text{(para la mayoría de las sustancias),}$$
$$\Delta V_{\text{fus}} \text{ es } - \quad \text{(para algunas sustancias, por ejemplo, } H_2O\text{).}$$

Las magnitudes ordinarias de estas cantidades son

$$\Delta S_{\text{fus}} = 8 \text{ a } 25 \text{ J/(K mol)} \qquad \Delta V_{\text{fus}} = \pm(1 \text{ a } 10) \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Si escogemos, por ejemplo, $\Delta S_{\text{fus}} = 16$ J/(K mol) y $\Delta V_{\text{fus}} = \pm 4$ cm^3/mol, entonces, para la línea del equilibrio sólido-líquido,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{16 \text{ J/(K mol)}}{\pm 4(10^{-6}) \text{ m}^3/\text{mol}} = \pm 4(10^6) \text{ Pa/K} = \pm 40 \text{ atm/K}.$$

Invirtiendo, obtenemos $dT/dp = \pm 0{,}02$ K/atm. Este valor muestra que un cambio de 1 atm en la presión altera la temperatura de fusión en algunas centésimas de kelvin. En una gráfica de la presión en función de la temperatura, la pendiente está dada por la ecuación (12.12b) (40 atm/K en el ejemplo); esta pendiente es grande y la curva es casi vertical. El caso en el que dp/dT es $+$, se ilustra en la figura 12.5(a); con un intervalo de presiones moderadas la curva es lineal.

La línea de la figura 12.5(a) es el lugar geométrico de todos los puntos (T, p) en los cuales el sólido y el líquido pueden coexistir en equilibrio. Los puntos que están a la izquierda de la línea corresponden a temperaturas menores que la de fusión; estos puntos son las condiciones (T, p) en las cuales sólo el sólido es estable. Los puntos inmediatos a la derecha de la línea corresponden a temperaturas por encima de la de fusión; por tanto, estos puntos son las condiciones (T, p) en las cuales el líquido es estable.

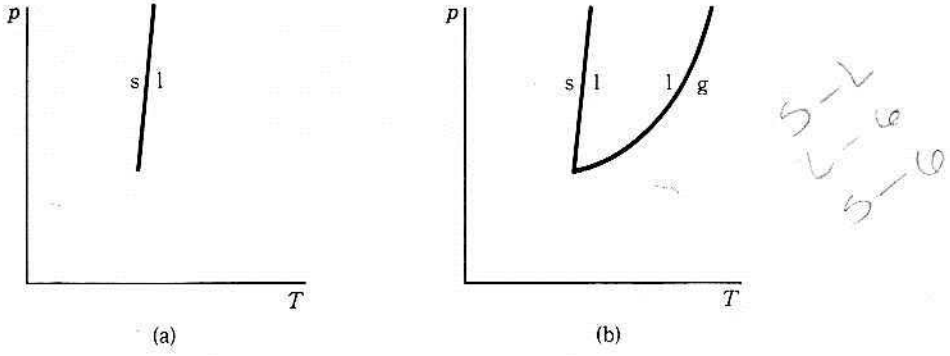


Fig. 12.5 Líneas de equilibrio. (a) Sólido-líquido. (b) Líquido-vapor.

12.4.2 Equilibrio líquido-gas

La aplicación de la ecuación de Clapeyron a la transformación líquido → gas da como resultado

$$\Delta S = \bar{S}_{\text{gas}} - \bar{S}_{\text{liq}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} \text{ es } + \qquad \text{(para todas las sustancias)},$$

$$\Delta V = \bar{V}_{\text{gas}} - \bar{V}_{\text{liq}} \text{ es } + \qquad \text{(para todas las sustancias)},$$

y en consecuencia,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \text{ es } + \qquad \text{(para todas las sustancias)}.$$

La línea de equilibrio liquido-gas siempre tiene una pendiente positiva. Para valores ordinarios de T y p, las magnitudes son

$$\Delta S \approx +90 \text{ J/K mol} \qquad \Delta V \approx +20\,000 \text{ cm}^3 = 0{,}02 \text{ m}^3.$$

Sin embargo, ΔV tiene una fuerte dependencia de T y p porque $\bar{V}_{\text{gas}}$ depende fuertemente de T y p. La pendiente de la curva líquido-gas es pequeña comparada con la de la curva sólido-líquido.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{liq, gas}} \approx \frac{90 \text{ J/K mol}}{0{,}02 \text{ m}^3/\text{mol}} = 4000 \text{ Pa/K} = 0{,}04 \text{ atm/K}.$$

La figura 12.5(b) indica la curva l-g, así como la s-l. En la figura 12.5(b), la curva l-g es el lugar geométrico de todos los puntos (T, p) donde el estado líquido y el gaseoso coexisten en equilibrio. Los puntos inmediatos a la izquierda de l-g están por debajo de la temperatura de ebullición y, por tanto, son condiciones en las cuales el líquido es estable. Los puntos a la derecha de l-g son condiciones en las cuales el gas es estable.

La intersección de las curvas s-l y l-g corresponde a una temperatura y una presión a las cuales sólido, líquido y gas coexisten en equilibrio. En este punto, los valores de T y p están determinados por las condiciones

$$\mu_{\text{sólido}}(T, p) = \mu_{\text{liq}}(T, p) \qquad \text{y} \qquad \mu_{\text{liq}}(T, p) = \mu_{\text{gas}}(T, p). \tag{12.13}$$

Las ecuaciones (12.13) pueden, al menos en principio, resolverse para valores numéricos definidos de T y p. Esto es,

$$T = T_t \qquad p = p_t, \tag{12.14}$$

donde T_t y p_t son la temperatura y la presión del punto triple. Existe sólo un punto triple en el que un conjunto específico de fases (por ejemplo, sólido-líquido-gas) pueden coexistir en equilibrio.

12.4.3 Equilibrio sólido-gas

Para la transformación sólido → gas, tenemos

$$\Delta S = \bar{S}_{\text{gas}} - \bar{S}_{\text{sólido}} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T} \text{ es } + \qquad \text{(para todas las sustancias)},$$

$$\Delta V = \bar{V}_{\text{gas}} - \bar{V}_{\text{sólido}} \text{ es } + \qquad \text{(para todas las sustancias)},$$

y la ecuación de Clapeyron es

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{s-g} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \text{ es } + \qquad \text{(para todas las sustancias)}.$$

La pendiente de la curva s-g es mayor en el punto triple que la pendiente de la curva l-g. Como $\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$, entonces

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{l-g} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T\,\Delta V} \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{dp}{dT}\right)_{s-g} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T\,\Delta V}.$$

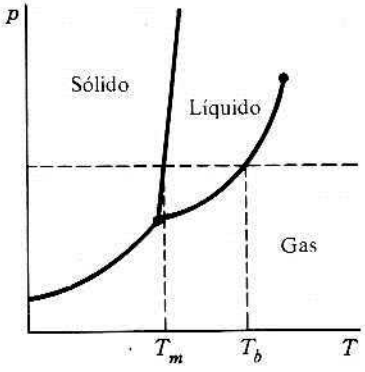


Fig. 12.6 Diagrama de fases para una sustancia simple.

Las ΔV son casi iguales en las dos ecuaciones. Dado que ΔH_{sub} es mayor que ΔH_{vap}, en la figura 12.6, la pendiente de la curva s-g es mayor que la de la curva l-g.

Los puntos sobre la curva s-g son las temperaturas y presiones a las cuales coexiste en equilibrio el sólido con el vapor. Los puntos a la izquierda de la línea están por debajo de la temperatura de sublimación y, por tanto, son condiciones en las cuales el sólido es estable. Los puntos a la derecha de s-g están por encima de la temperatura de sublimación y, por tanto, son condiciones en las cuales es estable la fase gaseosa. La curva s-g debe intersecarse con las otras curvas en el punto triple, debido a las condiciones expresadas por las ecuaciones (12.13).

12.5 DIAGRAMA DE FASES

Un análisis de la figura 12.6 a una presión constante, indicada por la línea discontinua horizontal, muestra los puntos de fusión y ebullición como las intersecciones de la línea horizontal con las curvas s-l y l-g. Estos puntos de intersección corresponden a las intersecciones de las curvas μ-T de la figura 12.1. A temperaturas menores que T_m, el sólido es estable. En los puntos entre T_m y T_b, el líquido es estable, mientras que por encima de T_b, el gas es estable. Gráficas como la de la figura 12.6 contienen más información que las del tipo de las figuras 12.1 y 12.3(b). La figura 12.6 se denomina *diagrama de fases* o *diagrama de equilibrio*.

El diagrama de fases muestra de inmediato las propiedades de la sustancia, temperatura de fusión, de ebullición, puntos de transición y triple. Cada punto del diagrama de fases representa un estado del sistema, dado que establece valores de T y p.

Las líneas en el diagrama de fases lo dividen en regiones, marcadas *sólido*, *líquido* y *gas*. Si el punto que describe el sistema se encuentra en la región sólida, la sustancia existe como un sólido. Si el punto cae en la región líquida, la sustancia existe como un líquido. Si el punto se localiza sobre una línea, como la l-g, la sustancia existe como líquido y vapor en equilibrio.

La curva l-g tiene un límite superior definido a la temperatura y presión críticas, ya que no es posible distinguir entre el líquido y el gas por arriba de esta presión y temperatura.

12.5.1 Diagrama de fases del dióxido de carbono

El diagrama de fases para el dióxido de carbono se indica de forma esquemática en la figura 12.7. La línea sólido-líquido se inclina ligeramente hacia la derecha, ya que $\bar{V}_{liq} > \bar{V}_{sólido}$. Obsérvese que el CO_2 líquido no es estable a presiones menores que 5 atm.

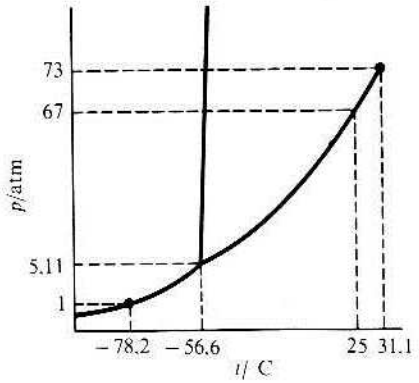


Fig. 12.7 Diagrama de fases para el CO_2.

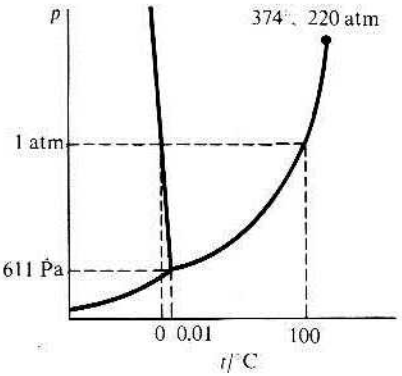


Fig. 12.8 Diagrama de fases para el agua.

Por esta razón, el «hielo seco» es seco a la presión atmosférica ordinaria. Cuando se envasa el CO_2 en un cilindro con una presión de 25 °C, el diagrama muestra que si la presión alcanza 67 atm, el CO_2 pasa al estado líquido. Las botellas comerciales con CO_2 suelen contener líquido y gas en equilibrio; la presión en el cilindro es de unas 67 atm a 25 °C.

12.5.2 Diagrama de fases del agua

La figura 12.8 es el diagrama de fases para el agua con presiones moderadas. La línea sólido-líquido se inclina ligeramente hacia la izquierda porque $\bar{V}_{liq} < \bar{V}_{sólido}$. El punto triple se encuentra a 0,01 °C y 611 Pa. El punto normal de congelación del agua es 0,0002 °C. Un aumento en la presión disminuye el punto de fusión del agua. Una de las razones de que el patinaje sobre hielo sea posible es la disminución de la temperatura de fusión con la presión ejercida por el peso del patinador mediante el filo de la cuchilla del patín. Este efecto, combinado con el calor desarrollado por la fricción, producen una capa lubricante de agua líquida entre el hielo y la hoja del patín. Al respecto, es interesante destacar que si la temperatura es demasiado baja, el patinaje no es bueno.

Si analizamos el agua con presiones muy altas, se observan varias modificaciones cristalinas. El diagrama de equilibrio se indica en la figura 12.9. El hielo I es hielo común; los hielos II, III, IV, V, VI y VII son modificaciones estables a presiones más altas. El intervalo de presión es tan grande en la figura 12.9, que las curvas s-g y l-g están ligeramente por encima del eje horizontal; no se muestran en la figura. Es interesante anotar que con presiones muy altas, la fusión del hielo es bastante caliente. El hielo VII se funde a 100 °C con una presión de 25 000 atm.

12.5.3 Diagrama de fases del azufre

La figura 12.10 muestra dos diagramas de fases para el azufre. La forma estable del azufre a temperaturas ordinarias y 1 atm de presión es azufre rómbico, que si se calienta lentamente hasta 95,4 °C se transforma en azufre sólido monoclínico (véase Fig. 12.10a). Por encima de 95,4 °C, el azufre monoclínico es estable hasta alcanzar 119 °C, temperatura a la cual se funde. El azufre líquido es estable hasta alcanzar su temperatura de ebullición, 444,6 °C. Debido a que la transformación de una forma cristalina en otra es a menudo muy lenta, si el azufre rómbico se calienta rápidamente se funde a los 114 °C. Esta

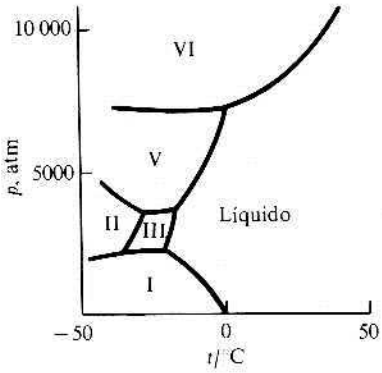


Fig. 12.9 Diagrama de fases para el agua a altas presiones. (Publicado con permiso de la Academia Nacional de Ciencias. Tomado de *International Critical Tables of Numerical Data*.)

temperatura de fusión del azufre rómbico se ilustra en función de la presión, en la figura 12.10(b). El equilibrio S(rómbico) $\rightleftharpoons$ S(l) es un ejemplo de un equilibrio *metaestable*, pues la línea cae en la región de estabilidad del azufre monoclínico, representada por líneas discontinuas en la figura 12.10(b). En esta región pueden presentarse las reacciones

$$\text{S(romb)} \rightarrow \text{S(mono)} \qquad \text{y} \qquad \text{S(liq)} \rightarrow \text{S(mono)}.$$

ambas pueden producirse con disminución de la energía de Gibbs.

En la figura 12.10(a) hay tres puntos triples. Las condiciones de equilibrio son

$$\begin{aligned} &\text{a } 95{,}4\ ^\circ\text{C}: && \mu_{\text{romb}} = \mu_{\text{mono}} = \mu_{\text{gas}}, \\ &\text{a } 119\ ^\circ\text{C}: && \mu_{\text{mono}} = \mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{gas}}, \\ &\text{a } 151\ ^\circ\text{C}: && \mu_{\text{romb}} = \mu_{\text{mono}} = \mu_{\text{liq}}. \end{aligned}$$

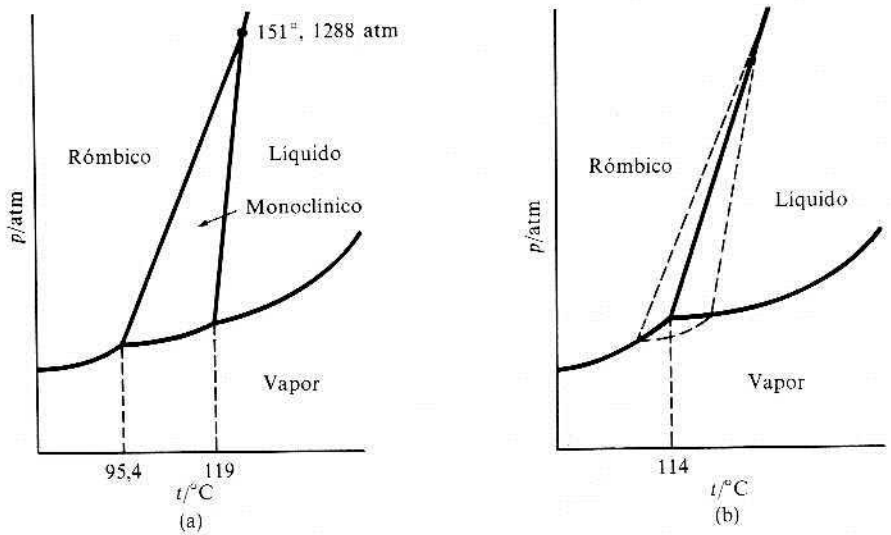


Fig. 12.10 Diagrama de fases del azufre.

12.6 INTEGRACION DE LA ECUACION DE CLAPEYRON

12.6.1 Equilibrio sólido-líquido

La ecuación de Clapeyron es

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}}.$$

Entonces,

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \int_{T_m}^{T'_m} \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}} \frac{dT}{T}.$$

Si ΔH_{fus} y ΔV_{fus} son casi independientes de T y p, la ecuación se integra a

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}} \ln \frac{T'_m}{T_m}, \tag{12.15}$$

donde T'_m es la temperatura de fusión con p_2, y T_m es la temperatura de fusión con p_1. Como $T'_m - T_m$ suele ser bastante pequeño, el logaritmo puede desarrollarse en

$$\ln\left(\frac{T'_m}{T_m}\right) = \ln\left(\frac{T_m + T'_m - T_m}{T_m}\right) = \ln\left(1 + \frac{T'_m - T_m}{T_m}\right) \approx \frac{T'_m - T_m}{T_m};$$

entonces la ecuación (12.15) se transforma en

$$\Delta p = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}} \frac{\Delta T}{T_m}, \tag{12.16}$$

donde ΔT es el aumento en la temperatura de fusión correspondiente al aumento Δp de la presión.

12.6.2 Equilibrio fase condensada-gas

Para el equilibrio de una fase condensada, ya sea sólida o líquida, con vapor, tenemos

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_c)},$$

donde ΔH es el calor molar de vaporización del líquido o el calor molar de sublimación del sólido y $\bar{V}_c$ es el volumen molar del sólido o del líquido. En la mayoría de los casos, $\bar{V}_g - \bar{V}_c \approx \bar{V}_g$, y esto, suponiendo que el gas es ideal, es igual a RT/p. Así, la ecuación se transforma en

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \tag{12.17}$$

que es la ecuación de Clausius-Clapeyron, que relaciona la presión de vapor del líquido (sólido) con el calor de vaporización (sublimación) y la temperatura. Integrando entre límites, suponiendo además que ΔH es independiente de la temperatura, tenemos

$$\int_{p_0}^{p} d \ln p = \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta H}{RT^2}\, dT,$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta H}{RT_0}, \tag{12.18}$$

donde p_0 es la presión de vapor a T_0 y p es la presión de vapor a T. (En la Sec. 5.4, se dedujo de forma diferente.) Si $p_0 = 1$ atm, entonces T_0 es la temperatura normal de ebullición del líquido (temperatura normal de sublimación del sólido.) Por tanto,

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT_0} - \frac{\Delta H}{RT}, \qquad \log_{10} p = \frac{\Delta H}{2{,}303RT_0} - \frac{\Delta H}{2{,}303RT}. \tag{12.19}$$

Según la ecuación (12.19), si se grafica $\ln p$ o $\log_{10} p$ en función de $1/T$ se obtiene una recta con pendiente $-\Delta H/R$ o $-\Delta H/2{,}303R$. La ordenada en el origen $1/T = 0$ proporciona el valor de $\Delta H/RT_0$. De esta forma pueden calcularse ΔH y T_0 a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen. Los calores de vaporización y sublimación se determinan a menudo midiendo la presión de vapor de la sustancia en función de la temperatura. En la figura 12.11 aparece una gráfica de $\log_{10} p$ en función de $1/T$ para el agua y una gráfica análoga para CO_2 sólido (hielo seco), en la figura 12.12.

Las compilaciones de datos para la presión de vapor emplean a menudo una ecuación de la forma $\log_{10} p = A + B/T$ y tabulan los valores de A y B para diversas sustancias. Esta ecuación tiene la misma forma funcional que la (12.19).

Para sustancias que obedecen la regla de Trouton, la ecuación (12.19) toma una forma particularmente sencilla, útil para valorar la presión de vapor de una sustancia a cualquier temperatura T a partir únicamente del conocimiento de la temperatura de ebullición (Problema 12.11).

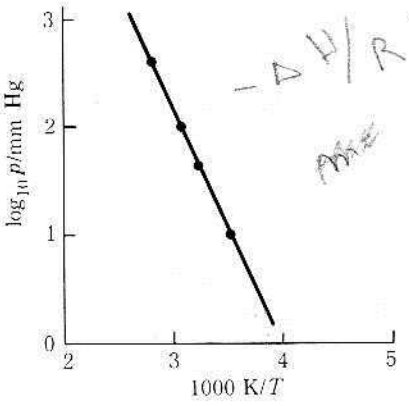


Fig. 12.11 $\log_{10} p$/mmHg *versus* $1/T$ para el agua.

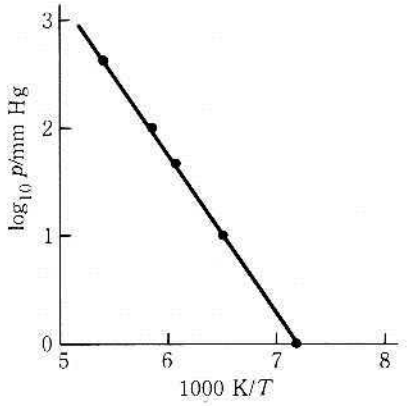


Fig. 12.12 $\log_{10} p$/mmHg *versus* $1/T$ para el CO_2 sólido.

12.7 EFECTO DE LA PRESION SOBRE LA PRESION DE VAPOR

En el análisis precedente del equilibrio líquido-vapor, se supuso implícitamente que las dos fases estaban con la misma presión p. Si por algún medio puede mantenerse el líquido con una presión P y el vapor con la presión de vapor p, entonces la presión de vapor depende de P. Supongamos que el líquido está envasado en el recipiente que se ilustra en la figura 12.13. En el espacio por encima del líquido, el vapor está encerrado junto con otro gas que es insoluble en el líquido. La presión de vapor p, más la presión del otro gas es igual a P, la presión total ejercida sobre el líquido. Como es normal, la condición de equilibrio es

$$\mu_{\text{vap}}(T, p) = \mu_{\text{liq}}(T, P). \tag{12.20}$$

A temperatura constante, esta ecuación implica que $p = f(P)$. Para hallar la relación funcional se diferencia la ecuación (12.20) respecto a P, manteniendo T constante:

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{vap}}}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_{\text{liq}}}{\partial P}\right)_T.$$

Aplicando la ecuación fundamental (12.2b), ésta se transforma en

$$\overline{V}_{\text{vap}} \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = \overline{V}_{\text{liq}} \quad \text{o bien} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}_{\text{liq}}}{\overline{V}_{\text{vap}}}. \tag{12.21}$$

La ecuación de Gibbs [Ec. (12.21)] muestra que la presión de vapor aumenta al aumentar la presión total sobre el líquido, la rapidez del aumento es muy pequeña, ya que $\overline{V}_{\text{liq}}$ es mucho menor que $\overline{V}_{\text{vap}}$. Si el vapor se comporta idealmente, la ecuación (12.21) puede expresarse

$$\frac{RT}{p}\, dp = \overline{V}_{\text{liq}}\, dP, \qquad RT \int_{p_0}^{p} \frac{dp}{p} = \overline{V}_{\text{liq}} \int_{p_0}^{P} dP,$$

donde p es la presión de vapor con la acción de una presión P, p_0 es la presión de vapor cuando el líquido y el vapor se encuentran con la misma presión p_0, la presión ortobárica. Así,

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \overline{V}_{\text{liq}}(P - p_0). \tag{12.22}$$

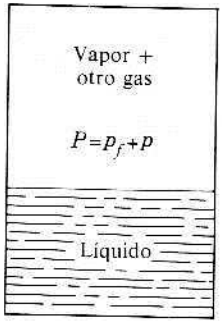


Figura 12.13

Emplearemos las ecuaciones (12.21) y (12.22) en el análisis de la presión osmótica de una solución.

12.8 LA REGLA DE LAS FASES

La coexistencia de dos fases en equilibrio implica la condición

$$\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p), \tag{12.23}$$

lo cual significa que las dos variables intensivas, requeridas ordinariamente para describir el estado de un sistema, no son independientes entre sí, sino que están relacionadas. Debido a esta relación, se necesita sólo una variable intensiva, la temperatura o la presión, para describir el estado del sistema. El sistema tiene un *grado de libertad* o es *univariante*, mientras que cuando sólo una fase está presente se necesitan dos variables y el sistema tiene dos grados de libertad o es *bivariante*. Si están presentes tres fases, entre T y p existen dos relaciones:

$$\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p) \qquad \mu_\alpha(T, p) = \mu_\gamma(T, p). \tag{12.24}$$

Esas dos relaciones determinan completamente a T y p. No se necesita otra información para la descripción del estado del sistema. Un sistema como éste es invariante, no tiene grados de libertad. La tabla 12.1 muestra la relación entre el número de grados de libertad y el número de fases presentes para un sistema con un componente. La tabla sugiere una regla que relaciona los grados de libertad, F, con el número de fases, P, presente.

$$F = 3 - P, \tag{12.25}$$

que es la *regla de las fases* para un sistema de un componente†:

Tabla 12.1

Número de fases presente	1	2	3
Grados de libertad	2	1	0

Sería útil disponer de una regla sencilla mediante la cual poder decidir cuántas variables independientes necesitamos para describir el sistema. Sobre todo en el estudio de sistemas en los cuales están presentes muchos componentes y muchas fases, es deseable cualquier simplificación del problema.

Se empieza por encontrar el número total de variables intensivas que se necesitarían para describir el estado de un sistema que tiene C componentes y P fases. Estas aparecen en la tabla 12.2. Cada ecuación que relaciona estas variables implica que una variable es dependiente más que independiente. Debemos hallar, por tanto, el número total de ecuaciones que relacionan las variables. Estas se indican en la tabla 12.3.

El número de variables independientes, F, se obtiene restando el número total de ecuaciones del número total de variables:

$$F = PC + 2 - P - C(P - 1),$$
$$F = C - P + 2. \tag{12.26}$$

† El término «componente» se define en la sección 12.9.

Tabla 12.2

Clase de variable	Número total de variables
Temperatura y presión:	2
Variables de composición (en cada fase debe especificarse la fracción mol de cada componente; así, se requieren C fracciones mol para describir una fase, se necesitan PC para describir P fases):	PC
Número total de variables:	$PC + 2$

Tabla 12.3

Clase de ecuación	Número total de ecuaciones
En cada fase existe una relación entre las fracciones mol: $x_1 + x_2 + \cdots + x_C = 1.$	
Para P fases, hay P ecuaciones:	P
Las condiciones de equilibrio: Para cada componente hay un conjunto de ecuaciones: $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \mu_i^{\gamma} = \cdots = \mu_i^{P}.$	
Hay $P - 1$ ecuaciones en el conjunto. Debido a que hay C componentes, hay $C(P - 1)$ ecuaciones:	$C(P - 1)$
Número total de ecuaciones:	$P + C(P - 1)$

La ecuación (12.26) es la regla de las fases de J. Willard Gibbs. La mejor manera de recordar esta regla es teniendo en cuenta que al aumentar el número de componentes aumenta el número total de variables; por tanto, C tiene signo positivo. Aumentando el número de fases aumenta el número de condiciones de equilibrio y de ecuaciones, con lo cual se eliminan algunas variables y P tiene signo negativo.

En un sistema de un componente, $C = 1$, por tanto, $F = 3 - P$. Este resultado es, por supuesto, el mismo que el de la ecuación (12.25), obtenido al examinar la tabla 12.1. La ecuación (12.25) muestra que el máximo número de fases que pueden coexistir en equilibrio en un sistema de un solo componente es tres. En el sistema del azufre, por ejemplo, no es posible que puedan coexistir en equilibrio los estados rómbico, monoclínico, líquido y gaseoso. Este equilibrio cuádruple implicaría tres condiciones independientes para dos variables, lo cual es imposible.

Para un sistema de un solo componente puede deducirse, como se hizo en la tabla 12.1, las consecuencias de la regla de las fases con bastante facilidad. Los equilibrios se representan por líneas y sus intersecciones, en un diagrama bidimensional del tipo que hemos utilizado en este capítulo. Parece que no es necesario tener la regla de las fases para tal situación. Sin embargo, si un sistema posee dos componentes, entonces se requieren tres variables y el diagrama de fases consiste en superficies y sus intersecciones en tres dimensiones. Si están presentes tres componentes, se requieren superficies en cuatro dimensiones. La visualización completa de este caso es difícil en tres dimensiones e imposible en cuatro o más dimensiones. La regla de las fases, con su exquisita sencillez, expresa las limitaciones sobre las intersecciones de las superficies en estos espacios multidimensionales. Por esta razón, la regla de las fases de Gibbs se encuentra entre las más grandes generalizaciones de la ciencia física.

12.9 EL PROBLEMA DE LOS COMPONENTES

El número de componentes de un sistema se define como el menor número de especies *químicamente independientes* necesario para describir la composición de cada fase del sistema. A primera vista, la definición parece bastante sencilla y, en la práctica normal, lo es. Varios ejemplos mostrarán lo que se entiende por la expresión «químicamente independiente».

■ **EJEMPLO 12.1** El sistema contiene las *especies* PCl_5, PCl_3, Cl_2. Hay *tres especies* presentes, pero sólo *dos componentes*, debido al equilibrio

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

que se establece en este sistema. Puede alterarse arbitrariamente el número de moles de dos de los componentes; la alteración del número de moles de la tercera especie estará determinada por la condición de equilibrio, $K_x = x_{PCl_3}x_{Cl_2}/x_{PCl_5}$. En consecuencia, dos cualesquiera de estas especies son químicamente independientes, la tercera no lo es. Hay sólo dos componentes.

■ **EJEMPLO 12.2** El agua en estado líquido contiene con toda probabilidad un número enorme de especies químicas: H_2O, $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$, ..., $(H_2O)_n$. No obstante, hay sólo un componente, pues, por lo que se sabe, todos los equilibrios siguientes

$$\begin{aligned} H_2O + H_2O &\rightleftharpoons (H_2O)_2, \\ H_2O + (H_2O)_2 &\rightleftharpoons (H_2O)_3, \\ &\vdots \\ H_2O + (H_2O)_{n-1} &\rightleftharpoons (H_2O)_n \end{aligned}$$

se establecen en el sistema, por tanto, si hay n especies, hay $n - 1$ equilibrios relacionándolos, de modo que sólo una especie es químicamente independiente. Hay sólo un componente y podemos escoger la especie más simple, H_2O, como dicho componente.

■ **EJEMPLO 12.3** En el sistema agua-alcohol etílico, están presentes dos especies. Ningún equilibrio conocido los relaciona a temperatura ambiente, por tanto, también hay dos componentes.

■ **EJEMPLO 12.4** En el sistema $CaCO_3$—CaO—CO_2, hay tres especies presentes y también hay tres fases distintas: $CaCO_3$ sólido, CaO sólido y CO_2 gaseoso. Debido a que se establece el equilibrio $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$, hay sólo dos componentes. Los más sencillos de escoger son CaO y CO_2, la composición de la fase $CaCO_3$ se describe entonces como un mol del componente CO_2 más un mol del componente CaO. Si se escogiesen $CaCO_3$ y CO_2 como componentes, la composición del CaO se describiría como un mol de $CaCO_3$ menos un mol de CO_2.

Hay todavía otra consideración que hacer con relación al número de componentes. Nuestro criterio es establecer el equilibrio químico en un sistema, la existencia de ese equilibrio reduce el número de componentes. Hay casos donde este concepto no está muy definido. Tomemos el ejemplo del agua, el etileno y el alcohol etílico; a temperaturas altas,

hay varios equilibrios en este sistema. Consideramos uno solamente: $C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2O$. La pregunta que se plantea está relacionada con la temperatura a la cual el sistema se desplaza desde un estado de tres componentes, que es a la temperatura ambiente, hasta un estado de dos componentes, que es a temperaturas altas. La respuesta depende del tiempo que nos llevaría efectuar mediciones sucesivas en el sistema. Si medimos cierta propiedad del sistema a varias presiones y si el tiempo requerido para hacer las mediciones es muy corto comparado con el requerido por el equilibrio para desplazarse con el cambio de la presión, el sistema es efectivamente un sistema de tres componentes, el equilibrio puede no estar en absoluto en ese punto. Por otra parte, si el equilibrio se desplaza muy rápido con el cambio de presión, desplazamiento en un tiempo muy corto en comparación con el tiempo que necesitamos para hacer la medición, entonces el aspecto del equilibrio es de gran importancia y el sistema es en verdad de dos componentes.

El agua en estado líquido es un buen ejemplo de ambos tipos de comportamiento. El equilibrio entre los varios polímeros del agua se desplaza velozmente, en 10^{-11} s como máximo. Las mediciones ordinarias requieren mucho más tiempo, por tanto, el sistema es de un componente. En contraste con este comportamiento, el sistema H_2, O_2, H_2O, es de tres componentes. El equilibrio que podría reducir el número de componentes es $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O$. En la ausencia de un catalizador se requeriría la eternidad para que este equilibrio se desplazase de una posición a otra. Para fines prácticos, el equilibrio no se establece.

Es evidente que una asignación precisa del número de componentes de un sistema presupone algún conocimiento experimental del mismo. Esta es una trampa inevitable en el empleo de la regla de las fases. El no darse cuenta de que en un sistema se ha establecido un equilibrio no esperado, conduce algunas veces al investigador a descubrir de nuevo, por la vía difícil, la segunda ley de la termodinámica.

PREGUNTAS

12.1 Ilústrese por medio de una gráfica de μ en función de T cómo el hecho de que ΔS_{fus} y ΔS_{sub} sean siempre positivas garantiza que la fase sólida sea la fase más estable a baja temperatura.

12.2 ¿Cómo ilustran las líneas de las fases líquido y gas a $T = T_b$ de la figura 12.3(b) el principio de LeChatelier [Ec. (11.71)]?

12.3 En el invierno, los lagos cuyas superficies se han congelado permanecen líquidos en el fondo (esto permite la supervivencia de muchas especies). ¿Cómo se explica esto en función de la figura 12.8?

12.4 La extracción de agua de una mezcla por medio del «secado por congelación» involucra un enfriamiento por debajo de los 0 °C, reducción de la presión por debajo del punto triple, y un calentamiento posterior. ¿Cómo puede explicarse este procedimiento en función de la figura 12.8?

12.5 ¿Cómo ilustran los dos diagramas de fases del azufre el «problema de los componentes» para la regla de las fases?

PROBLEMAS

12.1 El hielo seco tiene una presión de vapor de 1 atm a $-72{,}2$ °C y 2 atm a $-69{,}1$ °C. Calcúlese el ΔH de sublimación del hielo seco.

12.2 La presión de vapor del bromo líquido a 9,3 °C es 100 Torr. Si el calor de vaporización es de 30 910 J/mol, calcúlese el punto de ebullición del bromo.

12.3 La presión de vapor del éter dietílico es 100 Torr a −11,5 °C y 400 Torr a 17,9 °C. Calcúlense
a) el calor de vaporización;
b) el punto normal de ebullición en una ciudad en la que la presión barométrica es 620 Torr;
c) la entropía de vaporización en el punto de ebullición;
d) ΔG de vaporización a 25 °C.

12.4 El calor de vaporización del agua es 40 670 J/mol en el punto normal de ebullición, 100 °C. La presión barométrica en una ciudad es de alrededor de 620 Torr.
a) ¿Cuál es el punto de ebullición del agua en esa ciudad?
b) ¿Cuál es el punto de ebullición con una presión de 3 atm?

12.5 A 25 °C, $\Delta G_f^\circ(H_2O, g) = -228{,}589$ kJ/mol y $\Delta G_f^\circ(H_2O, l) = -237{,}178$ kJ/mol. ¿Cuál es la presión de vapor del agua a 298,15 K?

12.6 Las presiones de vapor del sodio líquido son

t/°C	439	549	701
p/Torr	1	10	100

Grafíquense estos datos apropiadamente, determínense el punto de ebullición, el calor de vaporización y la entropía de vaporización en el punto de ebullición del sodio líquido.

12.7 El naftaleno, $C_{10}H_8$, funde a 80 °C. Si la presión de vapor del líquido es 10 Torr a 85,8 °C y 40 Torr a 119,3 °C, y la del sólido es de 1 Torr a 52,6 °C, calcúlense
a) el ΔH_{vap} del líquido, el punto de ebullición y ΔS_{vap} a T_b;
b) la presión de vapor en el punto de fusión;
c) suponiendo que las temperaturas de fusión y del punto triple son las mismas, calcúlense ΔH_{sub} del sólido y ΔH_{fus}.
d) ¿Cuál debe ser la temperatura si la presión de vapor del sólido ha de ser menor que 10^{-5} Torr?

12.8 El yodo hierve a 183,0 °C, la presión de vapor del líquido a 116,5 °C es 100 Torr. Si $\Delta H^\circ_{fus} = 15{,}65$ kJ/mol y la presión de vapor del sólido es 1 Torr a 38,7 °C, calcúlense
a) la temperatura y la presión del punto triple;
b) ΔH°_{vap} y ΔS°_{vap}.
c) $\Delta G_f^\circ(I_2, g)$ a 298,15 K.

12.9 Para el amoniaco, tenemos

t/°C	4.7	25.7	50.1	78.9
p/atm	5	10	20	40

Grafíquense o ajústense por el método de mínimos cuadrados los datos de $\ln p$ en función de $1/T$, para obtener ΔH_{vap} y el punto normal de ebullición.

12.10 a) Combinando la distribución barométrica con la ecuación de Clausius-Clapeyron, dedúzcase una ecuación que relacione el punto de ebullición de un líquido con la temperatura de la atmósfera, T_a, y la altitud, h. En b) y c), supóngase $t_a = 20$ °C.
b) Para el agua, $t_b = 100$ °C a 1 atm y $\Delta H_{vap} = 40{,}670$ kJ/mol. ¿Cuál es el punto de ebullición en la cima de una montaña con $h = 4754$ m?
c) Para el éter dietílico, $t_b = 34.6$ °C a 1 atm y $\Delta H_{vap} = 29{,}86$ kJ/mol. ¿Cuál es el punto de ebullición en la cima de la montaña de b).

12.11 a) A partir del punto de ebullición T_b de un líquido y suponiendo que el líquido cumple con la regla de Trouton, calcúlese el valor de la presión de vapor a cualquier temperatura T.
b) El punto de ebullición del éter dietílico es 34,6 °C. Calcúlese la presión de vapor a 25 °C.

12.12 Para el azufre, $\Delta S^\circ_{vap} = 14{,}6$ J/K por mol de S, y para el fósforo, $\Delta S^\circ_{vap} = 22{,}5$ J/K por mol de P. Las fórmulas moleculares de estas sustancias son S_8 y P_4. Muéstrese que si se utilizan las fórmulas moleculares correctas, las entropías de vaporización tienen valores más comunes.

12.13 Derívese la ecuación (12.4).

12.14 Si el vapor es un gas ideal, existe una relación sencilla entre la presión de vapor p y la concentración $\tilde{c}(\text{mol/m}^3)$ en el vapor. Considérese un líquido en equilibrio con su vapor. Obténgase la expresión para la dependencia de $\tilde{c}$ de la temperatura para este sistema.

12.15 Suponiendo que el vapor es ideal y que ΔH_{vap} es independiente de la temperatura, calcúlense:

a) La concentración molar del vapor en el punto de ebullición T_b del líquido.

b) La temperatura de Hildebrand, T_{H}, es la temperatura a la cual la concentración del vapor es (1/22,414) mol/l. Utilizando el resultado del problema 12.14, hállese la expresión para T_{H} en función de ΔH_{vap} y T_b.

c) La entropía de Hildebrand, $\Delta S_{\text{H}} = \Delta H_{\text{vap}}/T_{\text{H}}$, es casi constante para muchos líquidos normales. Si $\Delta S_{\text{H}} = 92{,}5\ \text{J/K mol}$, utilícese el resultado de b) para calcular valores de T_b para varios valores de T_{H}. Grafíquese T_{H} como una función de T_b. (Tómense valores de $T_{\text{H}} = 50,\ 100,\ 200,\ 300,\ 400$ K para calcular T_b.)

d) Para los líquidos siguientes calcúlense ΔS_{H} y la entropía de Trouton, $\Delta S_{\text{T}} = \Delta H_{\text{vap}}/T_b$. Obsérvese que ΔS_{H} es más constante que ΔS_{T}. (Regla de Hildebrand.)

Líquido	ΔH_{vap}/(kJ/mol)	T_b/K
Argón	6,519	87,29
Oxígeno	6,820	90,19
Metano	8,180	111,67
Criptón	9,029	119,93
Xenón	12,640	165,1
Disulfuro de carbono	26,78	319,41

12.16 La densidad del diamante es $3{,}52\ \text{g/cm}^3$ y la del grafito, $2{,}25\ \text{g/cm}^3$. A 25 C la energía de Gibbs de formación del diamante a partir del grafito es 2.900 kJ/mol. A 25 C, ¿qué presión debe aplicarse para que el diamante y el grafito se encuentren en equilibrio?

12.17 A 1 atm de presión, el hielo funde a 273,15 K. $\Delta H_{\text{fus}} = 6{,}009$ kJ/mol, la densidad de hielo = $= 0{,}92\ \text{g/cm}^3$, la densidad del líquido = $1{,}00\ \text{g/cm}^3$.

a) ¿Cuál es el punto de fusión del hielo a 50 atm de presión?

b) La hoja de un patín de hielo está colocada sobre el borde de una cuchilla en cada lado del patín. Si la anchura de la cuchilla es 0,00254 cm y la longitud del patín en contacto con el hielo es 7,62 cm, calcúlese la presión ejercida sobre el hielo por un hombre de 68,1 kg.

c) ¿Cuál es el punto de fusión del hielo con esta presión?

12.18 A 25 C tenemos para el azufre rómbico: $\Delta G_f = 0$, $S = 31{,}88 \pm 0{,}17$ J/K mol; y para el azufre monoclínico: $\Delta G_f = 63$ J/mol, $S = 32{,}55 \pm 0{,}25$ J/K mol. Suponiendo que las entropías no varían con la temperatura, grafíquese el valor de μ en función de T para las dos formas del azufre. A partir de los datos, determínese la temperatura de equilibrio para la transformación de azufre rómbico en azufre monoclínico. Compárese esta temperatura con el valor experimental, 95,4 C, teniendo en cuenta la incertidumbre en los valores de S.

12.19 La transición

$$\text{Sn(s, gris)} \rightleftharpoons \text{Sn(s, blanco)}$$

está en equilibrio a 18 C y 1 atm de presión. Si $\Delta S = 8{,}8$ J/K mol para la transición a 18 C y si las densidades son $5{,}75\ \text{g/cm}^3$ para el estaño gris y $7{,}28\ \text{g/cm}^3$ para el blanco, calcúlese la temperatura de la transición con una presión de 100 atm.

12.20 Para la transición azufre rómbico → azufre monoclínico, el valor de ΔS es positivo. La temperatura de la transición aumenta con la presión. ¿Cuál es más densa, la forma rómbica o la monoclínica? Demuéstrese la respuesta matemáticamente.

12.21 El agua líquida con una presión de aire de 1 atm a 25 °C tiene una presión de vapor mayor que en ausencia de esta presión. Calcúlese el aumento en la presión de vapor producida por la presión de la atmósfera sobre el agua. La densidad del agua = 1 g/cm^3, la presión de vapor (en ausencia de presión de aire) = 3167.2 Pa.

13

Soluciones

I. La solución ideal y las propiedades coligativas

13.1 CLASES DE SOLUCIONES

Una solución es una mezcla homogénea de especies químicas dispersas a escala molecular. Según esta definición, una solución es una fase simple. Una solución puede ser gaseosa, sólida o líquida. Las soluciones *binarias* están compuestas por dos constituyentes, las soluciones *ternarias* por tres, las *cuaternarias* por cuatro. El constituyente presente en mayor cantidad se conoce comúnmente como *disolvente*, mientras que aquellos constituyentes, uno o más, presentes en cantidades relativamente pequeñas se llaman *solutos*. La distinción entre disolvente y soluto es arbitraria. Por razones de conveniencia, puede escogerse como disolvente al constituyente presente en una cantidad pequeña. Emplearemos las palabras *disolvente* y *soluto* en la forma normal, recordando que no hay nada fundamental que los distinga. En la tabla 13.1 se muestran ejemplos de los tipos de soluciones.

Las mezclas de gases se analizaron con cierto detalle en el capítulo 11. El análisis de este capítulo y del 14 está dedicado a las soluciones líquidas. Las soluciones sólidas se tratarán en la medida que se presenten en relación con otros temas.

13.2 DEFINICION DE LA SOLUCION IDEAL

La ley del gas ideal es un ejemplo importante de una ley *límite*. A medida que la presión se acerca a cero, el comportamiento de cualquier gas real se aproxima al del ideal como un

Tabla 13.1

Soluciones gaseosas	Mezclas de gases o vapores
Soluciones líquidas	Sólidos, líquidos o gases disueltos en líquidos
Soluciones sólidas	
Gases disueltos en sólidos	H_2 en paladio, N_2 en titanio
Líquidos disueltos en sólidos	Mercurio en oro
Sólidos disueltos en sólidos	Cobre en oro, cinc en cobre (bronces), aleaciones de muchas clases

límite. Por tanto, todos los gases reales se comportan idealmente a una presión de cero y para fines prácticos, se consideran ideales a presiones bajas finitas. A partir de esta generalización del comportamiento experimental, el gas ideal se define como aquél que se comporta idealmente a cualquier presión.

Llegamos a una ley límite análoga a partir de la observación del comportamiento de las soluciones. Por simplicidad, consideramos una solución compuesta de un disolvente volátil y de uno o más solutos no valátiles, y examinamos el equilibrio entre la solución y el vapor. Si colocamos un líquido en un recipiente que ha sido evacuado inicialmente, el líquido se evapora hasta que el espacio por encima del líquido se llena de vapor. La temperatura del sistema se mantiene constante. En el equilibrio, la presión del vapor es p°, la presión de vapor del líquido puro (Fig. 13.1a). Si un material no volátil se disuelve en el líquido, se observa que la presión de vapor de equilibrio p sobre la solución es menor que sobre el líquido puro (Fig. 13.1b).

Dado que el soluto es no volátil, el vapor es disolvente puro. A medida que se añade más materia no volátil, disminuye la presión en la fase de vapor. Una gráfica esquemática de la presión de vapor del disolvente en función de la fracción mol del soluto en la solución, x_2, se indica mediante la línea continua de la figura 13.2. Para $x_2 = 0$, $p = p^\circ$; a medida que aumenta x_2, disminuye p. El hecho importante de la figura 13.2 es que la presión de vapor de la solución diluida (x_2 próxima a cero) se acerca a la línea discontinua que relaciona a p° y cero. Dependiendo de la combinación particular del disolvente y soluto, la curva experimental de la presión de vapor puede caer por debajo de la línea discontinua a concentraciones muy altas de soluto, como en la figura 13.2, por encima de ella o incluso coincidir exactamente. Sin embargo, la curva experimental para todas las soluciones es tangente a la línea discontinua en $x_2 = 0$, y se acerca mucho a esta línea a medida que la solución es más y más diluida. La ecuación de la línea ideal (línea discontinua) es

$$p = p^\circ - p^\circ x_2 = p^\circ(1 - x_2).$$

Si x es la fracción mol del disolvente en la solución, entonces $x + x_2 = 1$ y la ecuación se convierte en

$$p = xp^\circ. \tag{13.1}$$

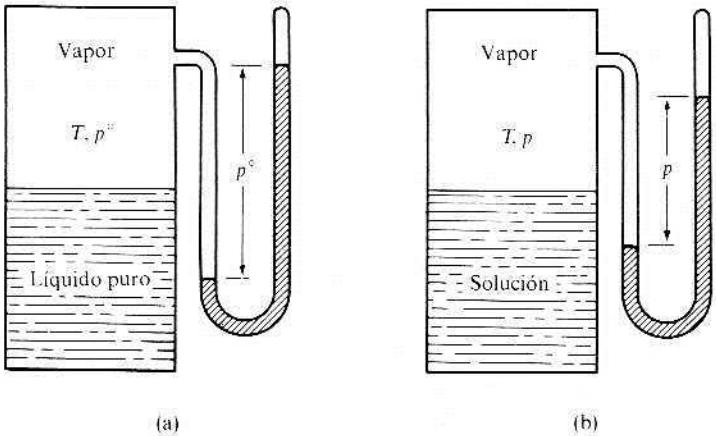


Fig. 13.1 Disminución de la presión de vapor por la presencia de un soluto no volátil.

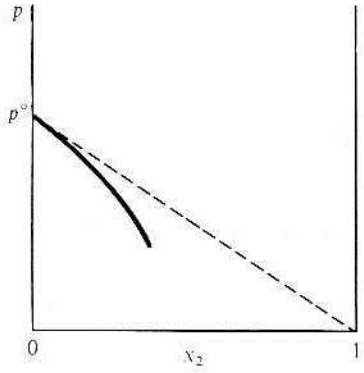


Fig. 13.2 Presión de vapor como una función de x_2.

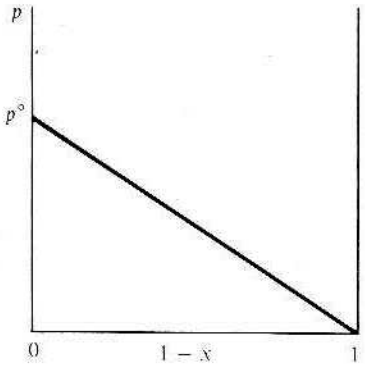


Fig. 13.3 Ley de Raoult para el disolvente.

que es la *ley de Raoult*. Esta establece que la presión de vapor del disolvente sobre una solución es igual a la presión de vapor del disolvente puro multiplicada por la fracción mol del disolvente en la solución.

La ley de Raoult es otro ejemplo de una ley límite. Las soluciones reales se ajustan más a la ley de Raoult cuanto más diluida es la solución. La *solución ideal* se define como aquella que obedece la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones. En la figura 13.3 se muestra la presión de vapor del disolvente sobre una solución ideal de un soluto no volátil. Todas las soluciones reales se comportan idealmente cuando la concentración de los solutos se aproxima a cero.

A partir de la ecuación (13.1) puede calcularse la *disminución de la presión de vapor*, $p^\circ - p$:

$$p^\circ - p = p^\circ - xp^\circ = (1 - x)p^\circ,$$

$$p^\circ - p = x_2 p^\circ. \tag{13.2}$$

La disminución de la presión de vapor es proporcional a la fracción mol del *soluto*. Si están presentes varios solutos, 2, 3, ..., es aún válido que $p = xp^\circ$, pero en este caso, $1 - x = x_2 + x_3 + \cdots$ y

$$p^\circ - p = (x_2 + x_3 + \cdots)p^\circ. \tag{13.3}$$

En una solución que contiene varios solutos no volátiles, la disminución de la presión de vapor depende de la suma de las fracciones mol de los diversos solutos. Obsérvese en especial que no depende de la clase de solutos que están presentes, sólo de que sean no volátiles. La presión de vapor depende sólo del número relativo de moléculas de soluto.

En una mezcla gaseosa, la razón entre la presión parcial del vapor de agua y la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura, se conoce como *humedad relativa*. Cuando se multiplica por 100, es el *porcentaje de humedad relativa*. Por tanto,

$$\text{H.R.} = \frac{p}{p^\circ} \qquad \text{y} \qquad \%\,\text{H.R.} = \frac{p}{p^\circ}(100).$$

Sobre una solución acuosa que obedece la ley de Raoult, la humedad relativa es igual a la fracción mol del agua en la solución.

13.3 FORMA ANALITICA DEL POTENCIAL QUIMICO EN SOLUCIONES LIQUIDAS IDEALES

A modo de generalización del comportamiento de las soluciones reales, la solución ideal obedece la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones. Tomando esta definición de una solución líquida ideal y combinándola con la condición general de equilibrio, se llega a la expresión analítica del potencial químico del disolvente en una solución ideal. Si la solución está en equilibrio con el vapor, la segunda ley establece que el potencial químico del disolvente tiene el mismo valor en la solución que en el vapor

$$\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{vap}}. \tag{13.4}$$

donde μ_{liq} es el potencial químico del disolvente en la fase líquida, μ_{vap} es el potencial químico del disolvente en el vapor. Como el vapor es disolvente puro con una presión p, la expresión para μ_{vap} está dada por la ecuación (10.47), suponiendo que el vapor es un gas ideal. $\mu_{\text{vap}} = \mu^{\circ}_{\text{vap}} + RT \ln p$. Entonces, la ecuación (13.4) se transforma en

$$\mu_{\text{liq}} = \mu^{\circ}_{\text{vap}} + RT \ln p.$$

Aplicando la ley de Raoult, $p = xp^{\circ}$, en esta ecuación y desarrollando el logaritmo, obtenemos

$$\mu_{\text{liq}} = \mu^{\circ}_{\text{vap}} + RT \ln p^{\circ} + RT \ln x.$$

Si estuviese en equilibrio disolvente puro con vapor, la presión sería p°. La condición de equilibrio es

$$\mu^{\circ}_{\text{liq}} = \mu^{\circ}_{\text{vap}} + RT \ln p^{\circ},$$

donde μ°_{liq} representa el potencial químico del disolvente líquido puro. Restando esta ecuación de la anterior, obtenemos

$$\mu_{\text{liq}} - \mu^{\circ}_{\text{liq}} = RT \ln x.$$

En esta ecuación no aparece nada relacionado con la fase de vapor, por tanto, omitiendo el subíndice liq, la ecuación se transforma en

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln x. \tag{13.5}$$

El significado de los símbolos de la ecuación (13.5) debe quedar claro: μ es el potencial químico del disolvente en la solución, μ° es el potencial químico del disolvente en estado líquido puro, una función de T y p, y x es la fracción mol del disolvente en la solución. Esta ecuación es el resultado sugerido en la sección 11.5, como generalización de la forma obtenida para el μ de un gas ideal en una mezcla.

13.4 POTENCIAL QUIMICO DEL SOLUTO EN UNA SOLUCION IDEAL BINARIA; APLICACION DE LA ECUACION DE GIBBS-DUHEM

La ecuación de Gibbs-Duhem puede usarse para calcular el potencial químico del soluto a partir del potencial químico del valor para el disolvente en un sistema binario ideal. La ecuación de Gibbs-Duhem [Ec. (11.96)], para un sistema binario (T, p constantes), es

$$n\, d\mu + n_2\, d\mu_2 = 0. \tag{13.6}$$

Los símbolos sin subíndices en la ecuación (13.6) se refieren al disolvente, los que tienen el subíndice 2, al soluto. Según la ecuación (13.6), $d\mu_2 = -(n/n_2)\,d\mu$ o, como $n/n_2 = x/x_2$, tenemos

$$d\mu_2 = -\frac{x}{x_2}\,d\mu.$$

Diferenciando la ecuación (13.5), a T y p constantes, obtenemos para el disolvente $d\mu = (RT/x)\,dx$, de manera que $d\mu_2$ se transforma en

$$d\mu_2 = -RT\frac{dx}{x_2}.$$

Sin embargo, $x + x_2 = 1$, de modo que $dx + dx_2 = 0$, o $dx = -dx_2$. Entonces, $d\mu_2$ resulta

$$d\mu_2 = RT\frac{dx_2}{x_2}.$$

Integrando, tenemos

$$\mu_2 = RT \ln x_2 + C, \tag{13.7}$$

donde C es la constante de integración. Como T y p se han mantenido constantes durante esta operación, C puede ser una función de T y p y ser aún constante para esta integración. Si el valor de x_2 se aumenta hasta alcanzar la unidad, el líquido se vuelve soluto *líquido* puro, y μ_2 tiene que ser μ_2°, el potencial químico del soluto *líquido* puro. Por tanto, si $x_2 = 1$, $\mu_2 = \mu_2^\circ$. Empleando este valor en la ecuación (13.7), encontramos $\mu_2^\circ = C$, y la ecuación (13.7) se transforma en

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln x_2. \tag{13.8}$$

La ecuación (13.8) relaciona el potencial químico del soluto con la fracción mol del soluto en la solución. Esta expresión es análoga a la ecuación (13.5), y los significados de los símbolos se corresponden. Como la forma de μ para el soluto es la misma que para el disolvente, el comportamiento del soluto es ideal. Esto implica que en el vapor sobre la solución, la presión parcial del soluto está dada por la ley de Raoult,

$$p_2 = x_2 p_2^\circ. \tag{13.9}$$

Si el soluto es no volátil, p_2° es tan pequeño en magnitud que la ecuación (13.9) no puede verificarse experimentalmente y su interés es sólo académico.

13.5 PROPIEDADES COLIGATIVAS

Como el segundo término de la ecuación (13.5) es negativo, el potencial químico del disolvente en solución es menor que el del disolvente puro en una cantidad $-RT \ln x$. Varias propiedades de la solución relacionadas entre sí, tienen su origen en el valor bajo del potencial químico. Estas propiedades son: (1) disminución de la presión de vapor, analizada en la sección 13.2; (2) disminución de la temperatura de congelación; (3) aumento de la

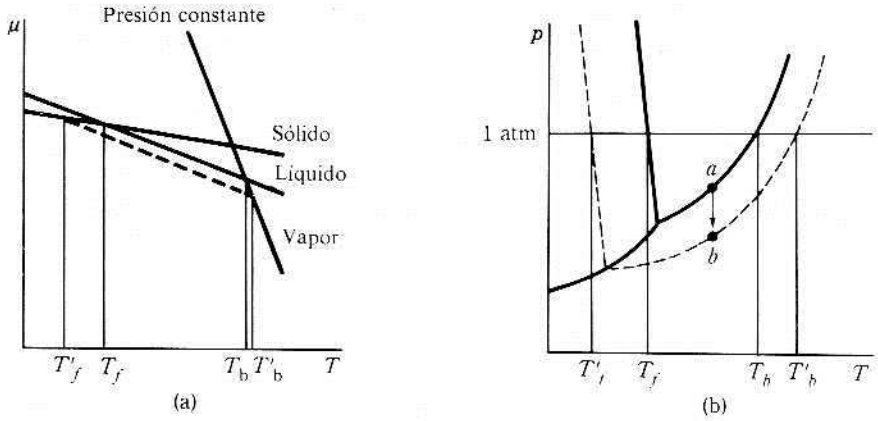


Fig. 13.4 Propiedades coligativas.

temperatura de ebullición, y (4) la presión osmótica. Como todas están relacionadas por su origen común, se denominan *propiedades coligativas*. (Coligativo: del latín *co-*, «junto» y *ligare*, «unir».) Todas estas propiedades tienen una característica común, no dependen de la naturaleza del soluto presente, sino sólo del número de moléculas de soluto en relación con el número total de moléculas presentes.

El diagrama de μ *versus* T muestra claramente la disminución de la temperatura de congelación y la elevación de la de ebullición. En la figura 13.4(a), la línea continua se refiere al disolvente puro. Como el soluto es no volátil, no aparece en la fase gaseosa, de aquí que la curva para el gas sea la misma que para el gas puro. Si suponemos que el sólido contiene sólo al disolvente, la curva para el sólido no cambia. Sin embargo, como el líquido contiene un soluto, el μ del disolvente disminuye para cada temperatura en la cantidad $-RT \ln x$. La curva discontinua de la figura 13.4(a) es la curva para el disolvente en una solución ideal. El diagrama muestra directamente que los puntos de intersección con las curvas para el sólido y el gas se han desplazado. Los nuevos puntos de intersección son la temperatura de congelación, T_f', y la de ebullición, T_b', de la solución. Es evidente que la temperatura de ebullición de la solución es más alta que la del disolvente (elevación de la temperatura de ebullición), mientras que la de congelación de la solución es menor (disminución de la temperatura de congelación). A partir de la figura es evidente que la variación de la temperatura de congelación es mayor que la variación de la ebullición, para una solución de la misma concentración.

La disminución de la temperatura de congelación y la elevación de la de ebullición pueden ilustrarse en el diagrama normal de fases del disolvente, mostrado para el agua por las curvas continuas de la figura 13.4(b). Si se añade un material no volátil al disolvente líquido, entonces la presión de vapor disminuye en cada temperatura como, por ejemplo, del punto *a* al punto *b*. La curva de la presión de vapor para la solución está indicada por la línea marcada con un punto. La línea discontinua indica la nueva temperatura de congelación en función de la presión. A 1 atm de presión, las temperaturas de congelación y de ebullición están dadas por las intersecciones de las líneas continua y discontinua con la horizontal a 1 atm de presión. Este diagrama también muestra que una concentración dada de soluto tiene mayor efecto sobre la temperatura de congelación que sobre la de ebullición.

El punto de congelación y el punto de ebullición de una solución depende del equilibrio del disolvente en la solución con el disolvente sólido puro o con el vapor de

disolvente puro. El posible equilibrio restante es el del disolvente en la solución con el disolvente líquido puro. Este equilibrio puede establecerse aumentando la presión sobre la solución lo suficiente para aumentar el valor de μ del disolvente en la solución hasta el valor de μ del disolvente puro. La presión adicional requerida sobre la solución para establecer la igualdad de μ del disolvente en la solución y en el disolvente puro, se conoce como *presión osmótica* de la solución.

13.6 DISMINUCION DE LA TEMPERATURA DE CONGELACION

Consideremos una solución que está en equilibrio con el disolvente sólido puro. La condición de equilibrio exige que

$$\mu(T, p, x) = \mu_{\text{sólido}}(T, p). \tag{13.10}$$

donde $\mu(T, p, x)$ es el potencial químico del disolvente en la solución, $\mu_{\text{sólido}}(T, p)$ es el potencial químico del sólido puro. Como el sólido es *puro*, $\mu_{\text{sólido}}$ no depende de ninguna composición variable. En la ecuación (13.10), T es la temperatura de equilibrio, la de congelación de la solución. Por la forma de la ecuación (13.10), T es alguna función de la presión y x, la fracción mol del disolvente en la solución. Si la presión es constante, entonces T es función sólo de x.

Si la solución es ideal, entonces $\mu(T, p, x)$ está dado en la solución por la ecuación (13.5) y la ecuación (13.10) se transforma en

$$\mu^\circ(T, p) + RT \ln x = \mu_{\text{sólido}}(T, p).$$

Reordenando, obtenemos

$$\ln x = -\frac{\mu^\circ(T, p) - \mu_{\text{sólido}}(T, p)}{RT}. \tag{13.11}$$

Como μ° es el potencial químico del líquido puro, $\mu^\circ(T, p) - \mu_{\text{sólido}}(T, p) = \Delta G_{\text{fus}}$, donde ΔG_{fus} es la energía de Gibbs molar de fusión del disolvente puro a la temperatura T. La ecuación (13.11) se transforma en

$$\ln x = -\frac{\Delta G_{\text{fus}}}{RT}. \tag{13.12}$$

Para saber cómo depende T de x, hallamos $(\partial T/\partial x)_p$. Derivando la ecuación (13.12) respecto a x, siendo p constante, obtenemos

$$\frac{1}{x} = -\frac{1}{R}\left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{fus}}/T)}{\partial T}\right]_p \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p.$$

Aplicando la ecuación de Gibbs-Helmholtz [Ec. (10.54)] $[\partial(\Delta G/T)/\partial T]_p = -\Delta H/T^2$, obtenemos

$$\frac{1}{x} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{RT^2}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p. \tag{13.13}$$

En la ecuación (13.13). ΔH_{fus} es el calor de fusión del disolvente *puro* a la temperatura T. Invertimos el procedimiento y escribimos la ecuación (13.13) en forma diferencial e integramos:

$$\int_1^x \frac{dx}{x} = \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{RT^2}\, dT. \tag{13.14}$$

El límite inferior $x = 1$ corresponde al disolvente puro con un punto de congelación T_0. El límite superior x corresponde a una solución con una temperatura de congelación T. La primera integral puede calcularse de inmediato, la segunda integración es posible si se conoce ΔH_{fus} en función de la temperatura. Para simplificar, suponemos que ΔH_{fus} es una constante en el intervalo de temperatura T_0 a T, entonces la ecuación (13.14) se transforma en

$$\ln x = -\frac{\Delta H_{\text{fus}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right). \tag{13.15}$$

Esta ecuación puede resolverse para la temperatura de congelación T o, más conveniente aún, para $1/T$.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R \ln x}{\Delta H_{\text{fus}}}, \tag{13.16}$$

que relaciona la temperatura de congelación de una solución ideal con la de congelación del disolvente puro, T_0, el calor de fusión del disolvente y la fracción mol del disolvente en la solución x.

La relación entre la temperatura de congelación y la composición de una solución puede simplificarse considerablemente si la solución está diluida. Para comenzar, es deseable expresar la disminución de la temperatura de congelación, $-dT$, en función de la molalidad total de los solutos presentes, m, donde $m = m_2 + m_3 + \cdots$. Sean n y M el número de moles y la masa molar del disolvente, respectivamente; entonces la masa del disolvente es nM. Luego $m_2 = n_2/nM$, $m_3 = n_3/nM$, ..., o $n_2 = nMm_2$, $n_3 = nMm_3$, ... La fracción mol del disolvente está dada por

$$x = \frac{n}{n + n_2 + n_3 + \cdots} = \frac{n}{n + nM(m_2 + m_3 + \cdots)},$$

$$x = \frac{1}{1 + Mm}. \tag{13.17}$$

Tomando logaritmos y derivando, obtenemos $\ln x = -\ln(1 + Mm)$, y

$$d \ln x = -\frac{M\, dm}{1 + Mm}. \tag{13.18}$$

La ecuación (13.13) puede expresarse como

$$dT = \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{fus}}}\, d \ln x.$$

Sustituyendo $d \ln x$ por el valor de la ecuación (13.18), obtenemos

$$dT = -\frac{MRT^2}{\Delta H_{\text{fus}}} \frac{dm}{(1 + Mm)}. \tag{13.19}$$

Si la solución está muy diluida en todos los solutos, entonces m se aproxima a cero y T a T_0, y la ecuación (13.19) se transforma en

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial m}\right)_{p, m=0} = \frac{MRT_0^2}{\Delta H_{\text{fus}}} = K_f. \tag{13.20}$$

El subíndice $m = 0$ designa el valor límite de la derivada y K_f es la constante de la disminución de la temperatura de congelación. La disminución de la temperatura de congelación es $\theta_f = T_0 - T$, $d\theta_f = -dT$, y para soluciones diluidas, tenemos

$$\left(\frac{\partial \theta_f}{\partial m}\right)_{p, m=0} = K_f, \tag{13.21}$$

que se integra de inmediato, si m es pequeño, a

$$\theta_f = K_f m. \tag{13.22}$$

La constante K_f depende sólo de las propiedades del disolvente puro. Para el agua, $M = 0{,}0180152$ kg/mol, $T_0 = 273{,}15$ K y $\Delta H_{\text{fus}} = 6009{,}5$ J/mol. Por tanto,

$$K_f = \frac{(0{,}0180152 \text{ kg/mol})(8{,}31441 \text{ J/K mol})(273{,}15 \text{ K})^2}{6009{,}5 \text{ J/mol}} = 1{,}8597 \text{ K kg/mol}.$$

La ecuación (13.22) suministra una relación sencilla entre la disminución de la temperatura de congelación y la concentración molal del soluto en una solución ideal diluida y se emplea a menudo para determinar la masa molar del soluto disuelto. Si w_2 kg de un soluto de masa molar desconocida, M_2, se disuelven en w kg de disolvente, entonces la molalidad del soluto será $m = w_2/wM_2$. Aplicando este valor para m en la ecuación (13.22) y resolviendo para M_2, se obtiene

$$M_2 = \frac{K_f w_2}{\theta_f w}.$$

Los valores medidos de θ_f, w_2 y w, junto con el conocimiento de K_f para el disolvente, son suficientes para determinar M_2. Es evidente que para un valor dado de m, a mayor valor de K_f, mayor será θ_f. Esto aumenta la facilidad y precisión de la medición de θ_f, por lo cual es recomendable escoger un disolvente con un valor alto de K_f. Examinando la ecuación (13.20), podemos decidir qué clase de compuestos tendrán altos valores de K_f. En primer lugar, sustituimos ΔH_{fus} por $T_0 \Delta S_{\text{fus}}$ y la ecuación (13.20) se reduce a

$$K_f = \frac{RMT_0}{\Delta S_{\text{fus}}}, \tag{13.23}$$

lo cual demuestra que K_f aumenta a medida que el producto MT_0 aumenta. Como T_0 aumenta con el aumento de M, K_f aumenta rápidamente con el aumento de la masa

molar de la sustancia. El aumento no es muy uniforme, simplemente porque ΔS_{fus} puede variar mucho, sobre todo cuando M es muy grande. La tabla 13.2 ilustra el comportamiento de K_f con el aumento de M. En razón de las variaciones del valor de ΔS_{fus}, se presentan excepciones notables, sin embargo, la tendencia general es clara.

Tabla 13.2
Constantes de disminución del punto de congelación

Compuesto	M/(kg/mol)	t_m/°C	K_f/(K kg/mol)
Agua	0,0180	0	1,86
Acido acético	0,0600	16,6	3,57
Benceno	0,0781	5,45	5,07
Dioxano	0,0881	11,7	4,71
Naftaleno	0,1283	80,1	6,98
p-diclorobenceno	0,1470	52,7	7,11
Alcanfor	0,1522	178,4	37,7
p-dibromobenceno	0,2359	86	12,5

* 13.7 SOLUBILIDAD

En la sección 13.6 se consideró el equilibrio entre disolvente sólido y una solución. El mismo equilibrio puede analizarse desde un punto de vista diferente. La palabra «disolvente» es, como vimos, ambigua. Supongamos que se considera el equilibrio entre el soluto en solución y el soluto en estado sólido puro. En esta situación, la solución está *saturada* con relación al soluto. La condición de equilibrio es que el μ del soluto debe ser el mismo en cualquier parte, esto es,

$$\mu_2(T, p, x_2) = \mu_{2\,(\text{sólido})}(T, p) \tag{13.24}$$

donde x_2 es la fracción mol del soluto en la solución saturada y es, por tanto, la *solubilidad* del soluto expresada como fracción mol. Si la solución es ideal, entonces

$$\mu_2^{\circ}(T, p) + RT \ln x_2 = \mu_{2\,(\text{sólido})}(T, p),$$

donde $\mu_2(T, p)$ es el potencial químico del soluto puro *líquido*. El argumento es el mismo que el empleado para la disminución de la temperatura de congelación. Los símbolos, sin embargo, se refieren al soluto. La ecuación correspondiente a la ecuación (13.15) es

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta H_{\text{fus}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right); \tag{13.25}$$

ΔH_{fus} es el calor de fusión del soluto puro y T_0 la temperatura de congelación del soluto puro. Aplicando $\Delta H_{\text{fus}} = T_0 \Delta S_{\text{fus}}$ en la ecuación (13.25), obtenemos

$$\ln x_2 = \frac{\Delta S_{\text{fus}}}{R}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right). \tag{13.26}$$

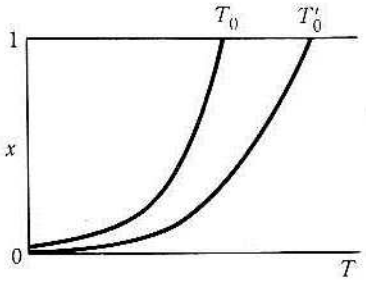


Fig. 13.5 Solubilidad ideal *versus* T.

La ecuación (13.25) o la (13.26) son una expresión de la *ley ideal de solubilidad*. Según esta ley, la solubilidad de una sustancia es la misma en todos los disolventes con los cuales forma una solución ideal. La solubilidad de una sustancia en una solución ideal depende sólo de las propiedades de la sustancia. Una baja temperatura de fusión T_0 y un bajo calor de fusión favorecen la solubilidad. La figura 13.5 muestra la variación de la solubilidad, x, en función de la temperatura, para dos sustancias con la misma entropía de fusión pero con puntos de fusión diferentes.

El empleo de la ecuación (13.25) puede ilustrarse por medio de la solubilidad del naftaleno. La temperatura de fusión es 80.0 C, el calor de fusión es 19 080 J/mol. Empleando estos datos, según la ecuación (13.25), encontramos que la solubilidad ideal es $x = 0{,}264$ a 20 C. Las solubilidades medidas en varios disolventes están dadas en la tabla 13.3.

La ley ideal de solubilidad es con frecuencia errónea si la temperatura de interés está muy por debajo de la temperatura de fusión del sólido, ya que la suposición de que ΔH_{fus} es independiente de la temperatura, no es muy satisfactoria en esta circunstancia. La ley nunca es precisa para soluciones de materiales iónicos en agua, debido a que las soluciones saturadas de estos materiales no son ideales y están muy por debajo de sus temperaturas de fusión. Como muestra la tabla de solubilidades del naftaleno, los disolventes con enlaces de hidrógeno son inadecuados para una sustancia que no puede formar dichos enlaces.

Tabla 13.3

Disolvente	Solubilidad x_2	Disolvente	Solubilidad x_2
Clorobenceno	0,256	Anilina	0,130
Benceno	0,241	Nitrobenceno	0,243
Tolueno	0,224	Acetona	0,183
CCl_4	0,205	Metanol	0,0180
Hexano	0,090	Acido acético	0,0456

Con permiso de J. H. Hildebrand y R. L. Scott. *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3.ª ed. Reinhold Publishing Corp., Nueva York, 1950, pág. 283.

13.8 AUMENTO DE LA TEMPERATURA DE EBULLICION

Considérese una solución en equilibrio con el vapor del disolvente puro. La condición de equilibrio es que

$$\mu(T, p, x) = \mu_{\text{vap}}(T, p). \tag{13.27}$$

Si la solución es ideal,

$$\mu^\circ(T, p) + RT \ln x = \mu_{vap}(T, p),$$

y

$$\ln x = \frac{\mu_{vap} - \mu^\circ(T, p)}{RT}.$$

La energía de Gibbs molar de vaporización es

$$\Delta G_{vap} = \mu_{vap}(T, p) - \mu^\circ(T, p),$$

de manera que

$$\ln x = \frac{\Delta G_{vap}}{RT}. \tag{13.28}$$

Obsérvese que la ecuación (13.28) tiene la misma forma funcional que la ecuación (13.12), pero el signo está cambiado en el segundo miembro. El aspecto matemático que sigue es idéntico al empleado para la deducción de las fórmulas de la disminución de la temperatura de congelación, pero con el signo invertido en cada término que contiene ΔG o ΔH. Esta diferencia en el signo significa tan sólo que mientras la temperatura de congelación disminuye, la de ebullición aumente.

Podemos escribir las ecuaciones finales directamente. Las ecuaciones análogas a la (13.15) y la (13.16) son

$$\ln x = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \qquad \text{o bien} \qquad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R \ln x}{\Delta H_{vap}}. \tag{13.29}$$

El punto de ebullición T de la solución está expresado en función del calor de vaporización y del punto de ebullición del disolvente puro, ΔH_{vap} y T_0, y la fracción mol x del disolvente en la solución. Si la solución está diluida en todos los solutos, entonces m se aproxima a cero y T tiende a T_0. La constante del aumento de la temperatura de ebullición está definida por

$$K_b = \left(\frac{\partial T}{\partial m}\right)_{p, m=0} = \frac{MRT_0^2}{\Delta H_{vap}}. \tag{13.30}$$

El aumento de la temperatura de ebullición, $\theta_b = T - T_0$, de modo que $d\theta_b = dT$. Mientras m sea pequeña, la ecuación (13.30) se integra a

$$\theta_b = K_b m. \tag{13.31}$$

Para el agua, $M = 0{,}0180152$ kg/mol, $T_0 = 373{,}15$ K y $\Delta H_{vap} = 40\,656$ J/mol, entonces $K_b = 0{,}51299$ K kg/mol. La relación [Ec. (13.31)] entre el aumento de la temperatura de ebullición y la molalidad de una solución ideal diluida, corresponde a la relación entre la disminución de la temperatura de congelación y la molalidad. Para cualquier líquido, la constante K_b es más pequeña que K_f.

El aumento de la temperatura de ebulliciión se emplea para determinar el peso molecular de un soluto, al igual que la disminución de la temperatura de congelación. Es

Tabla 13.4
Constantes de aumento de la temperatura de ebullición

Compuesto	M/(kg/mol)	t_b/°C	K_b/(K kg/mol)
Agua	0,0180	100	0,51
Metanol	0,0320	64,7	0,86
Etanol	0,0461	78,5	1,23
Acetona	0,0581	56,1	1,71
Acido acético	0,0600	118,3	3,07
Benceno	0,0781	80,2	2,53
Ciclohexano	0,0842	81,4	2,79
Bromuro de etilo	0,1090	38,3	2,93

deseable utilizar un disolvente que tenga un valor alto de K_b. Si en la ecuación (13.30) sustituimos ΔH_{vap} por $T_0 \Delta S_{vap}$, entonces

$$K_b = \frac{RMT_0}{\Delta S_{vap}}.$$

Pero muchos líquidos obedecen la regla de Trouton: $\Delta S_{vap} \approx 90$ J/K mol. Como $R = 8{,}3$ J/K mol, entonces, aproximadamente, $K_b \approx 10^{-1} MT_0$. A mayor masa molar del disolvente, mayor será el valor de K_b. Los datos de la tabla 13.4 ilustran esta relación.

Como la temperatura de ebullición T_0 es una función de la presión, K_b también lo es. El efecto es más bien pequeño, pero debe tenerse en cuenta en mediciones precisas. La ecuación de Clausius-Clapeyron da la relación requerida entre T_0 y p para calcular la magnitud del efecto.

13.9 PRESION OSMOTICA

El aparato indicado en la figura 13.6 ilustra el fenómeno de la presión osmótica. Una bolsa de colodión cerrada con un tapón de caucho, a través del cual se inserta un tubo capilar de vidrio. La bolsa se llena con una solución diluida de azúcar en agua y se sumerge en

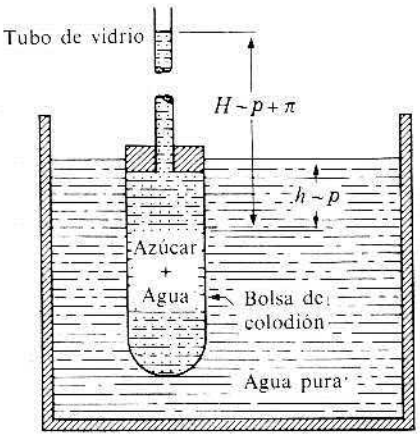


Fig. 13.6 Experimento simple de presión osmótica.

agua pura contenida en un vaso de precipitado. El nivel de la solución azucarada del tubo comienza a subir hasta alcanzar una altura definida, que depende de la concentración de la solución. La presión hidrostática resultante de la diferencia de niveles de la solución de azúcar en el tubo y en la superficie del agua pura es la *presión osmótica* de la solución. La observación muestra que ninguna cantidad de azúcar ha pasado al agua pura a través de la membrana. El aumento en el volumen de la solución, que hizo subir su nivel en el tubo, se debe al paso del agua a la bolsa a través de la membrana. El colodión funciona como una membrana *semipermeable* que permite el paso libre del agua pero no el del azúcar. Cuando el sistema alcanza el equilibrio, la solución de azúcar a cualquier profundidad por debajo del nivel del agua pura está con una presión hidrostática en exceso, debido a la altura extra de la solución de azúcar en el tubo. El problema consiste en calcular la relación entre esta diferencia de presión y la concentración de la solución.

13.9.1 La ecuación de van't Hoff

La condición de equilibrio es que el potencial químico del agua debe tener el mismo valor a cada lado de la membrana y a cualquier profundidad en el vaso de precipitado. Esta igualdad del potencial químico se logra por la diferencia de presión en ambos lados de la membrana. Consideremos la situación a la profundidad h en la figura 13.6. A esta profundidad, el disolvente está con una presión p, mientras la solución está con una presión $p + \pi$. Si $\mu(T, p + \pi, x)$ es el potencial químico del disolvente en la solución con la presión $p + \pi$, y $\mu^\circ(T, p)$ el del disolvente puro a la presión p, la condición de equilibrio es

$$\mu(T, p + \pi, x) = \mu^\circ(T, p), \tag{13.32}$$

y

$$\mu^\circ(T, p + \pi) + RT \ln x = \mu^\circ(T, p). \tag{13.33}$$

El problema consiste en expresar el μ del disolvente con la presión $p + \pi$ en función del μ del disolvente con la presión p. A partir de la ecuación fundamental a T constante, tenemos $d\mu^\circ = \overline{V}^\circ dp$. Integrando, tenemos

$$\mu^\circ(T, p + \pi) - \mu^\circ(T, p) = \int_p^{p+\pi} \overline{V}^\circ \, dp. \tag{13.34}$$

Esto reduce la ecuación (13.33) a

$$\int_p^{p+\pi} \overline{V}^\circ dp + RT \ln x = 0. \tag{13.35}$$

En la ecuación (13.35), $\overline{V}^\circ$ es el volumen molar del disolvente puro. Si el disolvente es incompresible, entonces $\overline{V}^\circ$ es independiente de la presión y puede sacarse de la integral. Entonces,

$$\overline{V}^\circ \pi + RT \ln x = 0, \tag{13.36}$$

que es la relación entre la presión osmótica π y la fracción mol del disolvente en la solución. En la ecuación (13.36), hay dos suposiciones involucradas, la solución es ideal y el disolvente es incompresible.

En función de la concentración de soluto, $\ln x = \ln(1 - x_2)$. Si la solución es diluida, entonces $x_2 \ll 1$ y el logaritmo puede desarrollarse en serie. Conservando sólo el primer término, obtenemos

$$\ln(1 - x_2) = -x_2 = -\frac{n_2}{n + n_2} \approx -\frac{n_2}{n},$$

ya que $n_2 \ll n$ en la solución diluida. Entonces la ecuación (13.36) se transforma en

$$\pi = \frac{n_2 RT}{n\bar{V}^\circ}. \tag{13.37}$$

Según la regla de adición, el volumen de la solución ideal es $V = n\bar{V}^\circ + n_2\bar{V}_2^\circ$. Si la solución es diluida, n_2 es muy pequeña, de modo que $V \approx n\bar{V}^\circ$. Este resultado reduce la ecuación (13.37) a

$$\pi = \frac{n_2 RT}{V} \qquad \text{o bien} \qquad \pi = \tilde{c}RT. \tag{13.38}$$

En la ecuación (13.38), $\tilde{c} = n_2/V$, la concentración de soluto en la solución (mol/m^3). La ecuación (13.38) es la ecuación de van't Hoff para la presión osmótica.

La analogía formal entre la ecuación de van't Hoff y la ley del gas ideal no debe pasar desapercibida. En la ecuación de van't Hoff, n_2 es el número de moles de *soluto*. Las moléculas de soluto dispersas en el disolvente son análogas a las moléculas gaseosas dispersas en el espacio vacío. El disolvente es análogo al espacio vacío entre las moléculas gaseosas. En el experimento indicado en la figura 13.7, la membrana está acoplada a un pistón móvil, a medida que el disolvente se difunde a través de la membrana, el pistón es presionado hacia la derecha, esto continúa hasta que el pistón es desplazado contra la pared de la derecha. El efecto observado es *como si* la solución ejerciese una presión contra la membrana empujándola hacia la derecha. El caso es comparable a la expansión libre de un gas en el vacío. Si se duplica el volumen de la solución en este experimento, la dilución reducirá la presión osmótica final a la mitad del valor original, al igual que la presión de un gas cuyo valor se reduce a la mitad al duplicarse su volumen.

A pesar de la analogía, es ilusorio considerar la presión osmótica como un tipo de presión ejercida de algún modo por el soluto. La ósmosis, el paso del disolvente a través de la membrana, se debe a la diferencia del potencial químico en los dos lados de la membrana. La clase de membrana no interesa, la única condición es que sea permeable al disolvente. Tampoco importa la naturaleza del soluto, sólo es necesario que el disolvente contenga material extraño disuelto que no pase por la membrana.

El mecanismo por medio del cual el disolvente penetra por la membrana puede ser diferente para cada clase de membrana. Una membrana puede concebirse como un cedazo que permite el paso a moléculas pequeñas como el agua, mientras bloquea otras más

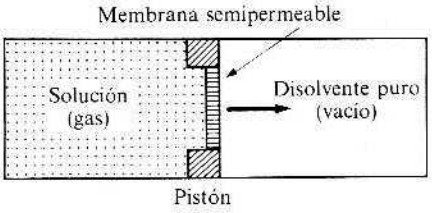


Fig. 13.7 Experiencia osmótica análoga al experimento de Joule.

grandes. Otras membranas, por su constitución, permiten el paso del disolvente e impiden el del soluto. El mecanismo por medio del cual el solvente pasa a través de la membrana es un aspecto que debe examinarse para cada par membrana-disolvente, aplicando métodos cinético-químicos. La termodinámica no puede suministrar una respuesta, debido a que el equilibrio resultante es el mismo para todas las membranas.

13.9.2 Medición de la presión osmótica

Las mediciones de la presión osmótica son útiles para determinar las masas molares de materiales que son ligeramente solubles en el disolvente o que tienen masas molares muy elevadas (por ejemplo, proteínas, polímeros de varios tipos, coloides). Estas mediciones son convenientes debido a que la magnitud de la presión osmótica es grande.

A 25 °C, el producto $RT \approx 2480$ J/mol. Por tanto, para 1 mol/l de solución ($\tilde{c} = 1000$ mol/m^3), tenemos

$$\pi = \tilde{c}RT = 2{,}48 \times 10^6 \text{ Pa} = 24{,}5 \text{ atm.}$$

Esta presión corresponde a una altura de columna de agua del orden de 240 m. Para poder realizar el experimento en el laboratorio, las soluciones deben tener una concentración menor que 0,01 molar y con preferencia del orden de 0,001 molar. Esto supone utilizar un aparato del tipo mostrado en la figura 13.6. Mediciones muy precisas de presiones osmóticas de hasta varios cientos de atmósferas han sido efectuados por H. N. Morse y J. C. Frazer, y por *lord* Berkeley y E. G. J. Hartley, utilizando aparatos de diferente diseño.

En una determinación de masas molares, si w_2 es la masa del soluto disuelto en el volumen, V, entonces $\pi = w_2RT/M_2V$, o bien

$$M_2 = \frac{w_2 RT}{\pi V}.$$

Aun cuando w_2 es pequeño y M_2 grande, el valor de π es mensurable y puede traducirse al valor de M_2.

La ósmosis tiene un papel importante en las funciones de los organismos. Una célula sumergida en agua pura experimenta plasmólisis. La pared celular permite que el agua fluya al interior, distendiendo la célula, la pared se extiende hasta que finalmente se rompe o se hace tan permeable que permite a los solutos en el material celular escapar del interior. Por otro lado, si la célula se sumerge en una solución concentrada de sal, el agua de la célula fluye hacia la solución de sal y la célula se encoge. Una solución de sal con la concentración suficiente para que la célula no se encoja ni se extienda, se denomina solución *isotónica*.

La ósmosis puede llamarse principio de la ciruela. La piel de la ciruela actúa como una membrana permeable al agua. Los azúcares de la ciruela son los solutos. El agua se difunde a través de la piel y la fruta se hincha hasta que la piel rompe o se hace permeable. Es muy raro que las membranas de plantas y animales sean estrictamente semipermeables. Con frecuencia, su función en el organismo requiere la difusión de otros materiales, además de agua. En medicina, el efecto osmótico se utiliza en, por ejemplo, la prescripción de dietas libres de sal en ciertos casos de una retención anormalmente alta de fluidos en el cuerpo.

PREGUNTAS

13.1 ¿Es la disminución del potencial químico de un disolvente en una solución ideal [Ec. (13.5)] un efecto entálpico o un efecto entrópico? Explíquese.

13.2 Interprétese a) la disminución del punto de congelación y b) el aumento de la temperatura de ebullición en función de μ como una medida de la «tendencia de escape».

13.3 ¿Cómo ilustra la dependencia en la temperatura de la solubilidad de un sólido en un líquido el principio de LeChatelier?

13.4 Se ha sugerido la ósmosis *inversa* como método para la purificación de agua de mar (a grandes rasgos, una solución de NaCl—H_2O). ¿Cómo puede lograrse esto con una membrana apropiada, prestando atención especial a la presión requerida *sobre la solución*?

PROBLEMAS

13.1 Se añaden 20 g de un soluto a 100 g de agua a 25 °C. La presión de vapor del agua pura es 23,76 mmHg. La presión de vapor de la solución es 22,41 mmHg.

a) Calcúlese la masa molar del soluto.
b) ¿Qué masa de soluto se requiere en 100 g de agua para reducir la presión de vapor a la mitad del valor del agua pura?

13.2 ¿Cuántos gramos de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, deben disolverse en 90 g de agua para producir una solución sobre la cual la humedad relativa es del 80 %? Supóngase que la solución es ideal.

13.3 Supóngase que se prepara una serie de soluciones utilizando 180 g de agua como disolvente y 10 g de un soluto no volátil. ¿Cuál será la disminución relativa de la presión de vapor si la masa molar del soluto es: 100 g/mol, 200 g/mol, 10 000 g/mol?

13.4 a) Grafíquese para una solución ideal el valor de p/p° como una función de x_2, la fracción mol del soluto.
b) Esbócese la gráfica de p/p° como función de la molalidad del soluto, si el disolvente es agua.
c) Supóngase que el disolvente (por ejemplo, tolueno) tiene una masa molar grande. ¿Cómo afecta esto a la gráfica de p/p° *versus* m? ¿Cómo afecta a la de p/p° *versus* x_2?
d) Calcúlese la derivada de $(p^\circ - p)/p^\circ$ respecto a m, a medida que $m \to 0$.

13.5 Una corriente de aire se burbujea lentamente a través de benceno líquido en un frasco a 20 °C contra una presión ambiental de 100,56 kPa. Después de haber pasado 4,80 l, medidos a 20 °C y 100,56 kPa antes de contener vapor de benceno, se encuentra que se han evaporado 1,705 g de benceno. Suponiendo que el aire está saturado con vapor de benceno cuando sale del frasco, calcúlese la presión de vapor de equilibrio del benceno a 20,0 °C.

13.6 Dos gramos de ácido benzoico disueltos en 25 g de benceno, $K_f = 4{,}90$ K kg/mol, producen una disminución de la temperatura de congelación de 1,62 K. Calcúlese la masa molar. Compárese este valor con la masa molar obtenida a partir de la fórmula del ácido benzoico, C_6H_5COOH.

13.7 El calor de fusión del ácido acético es 11,72 kJ/mol en el punto de fusión, 16,61 °C. Calcúlese K_f para el ácido acético.

13.8 El calor de fusión del agua en el punto de congelación es 6009,5 J/mol. Calcúlese el punto de congelación del agua en soluciones con una fracción mol de agua igual a: 1,0, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2. Grafíquense los valores de T *versus* x.

13.9 El etilenglicol, $C_2H_4(OH)_2$, suele utilizarse como anticongelante permanente. Supóngase que la mezcla con agua es ideal, grafíquese el punto de congelación de la mezcla como una

función del porcentaje en volumen del glicol para 0 %, 20 %, 40 %, 60 %, 80 %. Las densidades son: H_2O, 1,00 g/cm^3, glicol, 1,11 g/cm^3. $\Delta H_{fus}(H_2O) = 6009{,}5$ J/mol.

13.10 Supóngase que el ΔH_{fus} es independiente de la temperatura y que el termómetro disponible para medir la disminución de la temperatura de congelación lo hace con una precisión de $\pm 0{,}01$ K. La sencilla ley para la disminución de la temperatura de congelación, $\theta_f = K_f m$, se basa en la condición límite $m = 0$. ¿A qué valor de la molalidad ya no puede predecir esta aproximación el resultado dentro del error experimental para el agua?

13.11 Si el calor de fusión depende de la temperatura a través de la expresión

$$\Delta H_{fus} = \Delta H_0 + \Delta C_p(T - T_0),$$

donde ΔC_p es constante, entonces el valor de θ_f puede expresarse en la forma $\theta_f = am + bm^2 + \cdots$, donde a y b son constantes. Calcúlense los valores de a y b. [*Sugerencia:* Esta es una serie de Taylor, de modo que se halla $(\partial^2\theta/\partial m^2)$ en $m = 0$.]

13.12 Para el CCl_4, $K_b = 5{,}03$ K kg/mol y $K_f = 31{,}8$ K kg/mol. Si 3,00 g de una sustancia en 100 g de CCl_4 producen un aumento en la temperatura de ebullición de 0,60 K, calcúlense la disminución de la temperartura de congelación, la disminución relativa de la presión de vapor, la presión osmótica a 25 C y la masa molar de la sustancia. La densidad del CCl_4 es 1,59 g/cm^3 y la masa molar, 153,823 g/mol.

13.13 Calcúlese la constante del aumento de la temperatura de ebullición para cada una de las sustancias siguientes:

Sustancia	t_b/°C	ΔH_{vap}/(J/g)
Acetona, $(CH_3)_2CO$	56,1	520,9
Benceno, C_6H_6	80,2	394,6
Cloroformo, $CHCl_3$	61,5	247
Metano, CH_4	−159	577
Acetato de etilo, $CH_3CO_2C_2H_5$	77,2	426,8

Grafíquense los valores de K_b en función del producto MT_b.

13.14 Como el punto de ebullición del líquido depende de la presión, K_b es una función de la presión. Calcúlese el valor de K_b para el agua a 750 mmHg y a 740 mmHg de presión. Utilícense los datos proporcionados en el texto. Supóngase que ΔH_{vap} es constante.

13.15 a) Para el *p*-dibromobenceno, $C_6H_4Br_2$, el calor de fusión es 85,8 J/g y el punto de fusión, 86 C. Calcúlese la solubilidad ideal a 25 C.

b) Para el *p*-diclorobenceno, $C_6H_4Cl_2$, el calor de fusión es de 124,3 J/g y el punto de fusión, 52,7 C. Calcúlese la solubilidad ideal a 25 C.

13.16 El punto de fusión del yodo es 113,6 °C y el calor de fusión, 15,64 kJ/mol.

a) ¿Cuál es la solubilidad ideal del yodo a 25 °C?

b) ¿Cuántos gramos de yodo se disuelven en 100 g de hexano a 25 °C?

13.17 En 100,0 g de benceno, se disuelven 70,85 g de naftaleno, $C_{10}H_8$, a 25 C y se disuelven 103,66 g a 35 C. Supóngase que la solución es ideal. Calcúlense ΔH_{fus} y T_m para el naftaleno.

13.18 Si se disuelven 6,00 g de urea, $(NH_2)_2CO$, en 1,00 l de solución, calcúlese la presión osmótica de la solución a 27 C.

13.19 Considérese un tubo vertical con un área de sección transversal de 1,00 cm^2. El fondo del tubo está cerrado con una membrana semipermeable y se coloca 1,00 g de glucosa, $C_6H_{12}O_6$,

en el tubo. El extremo cerrado del tubo se sumerge en agua pura. ¿Cuál será la altura del nivel del líquido en el tubo en el equilibrio? La densidad de la solución puede tomarse como 1,00 g/cm^3 y la concentración de azúcar se supone uniforme en la solución. ¿Cuál es la presión osmótica en el equilibrio? (t = 25 °C, supóngase una profundidad despreciable de inmersión.)

13.20 A 25 °C, una solución que contiene 2,50 g de una sustancia en 250,0 cm^3 de solución, ejerce una presión osmótica de 400 Pa. ¿Cuál es la masa molar de la sustancia?

13.21 a) La expresión completa para la presión osmótica está dada por la ecuación (13.36). Como $\tilde{c} = n_2/V$ y $V = nV_1^\circ + n_2V_2^\circ$, donde V_1° y V_2° son constantes, el número de moles n y n_2 pueden expresarse en función de V, V_1°, V_2° y $\tilde{c}$. Calcúlese el valor de $x = n/(n + n_2)$ en estos términos. Después hállese $(\partial\pi/\partial\tilde{c})_T$ en $\tilde{c} = 0$ y muéstrese que es igual a RT.

b) Calculando $(\partial^2\pi/\partial\tilde{c}^2)_T$ en $\tilde{c} = 0$, muéstrese que $\pi = \tilde{c}RT(1 + V'\tilde{c})$, donde $V' = V_2^\circ - \frac{1}{2}V_1^\circ$. Obsérvese que esto es equivalente a escribir una ecuación modificada de van der Waals, $\pi = n_2RT/(V - n_2V')$, y desarrollarla en una serie de potencias.

14

Soluciones

II. Más de un componente volátil; la solución ideal diluida

14.1 CARACTERISTICAS GENERALES DE LA SOLUCION IDEAL

El análisis del capítulo 13 se reducía a las soluciones ideales en las que el disolvente era el único constituyente volátil presente. El concepto de solución ideal se extiende a soluciones que contienen varios constituyentes volátiles. Como ya se afirmó, el concepto está basado en la generalización del comportamiento experimental de las soluciones reales y representa un comportamiento límite al cual tienden todas las soluciones reales.

Considérese una solución compuesta de varias sustancias volátiles en un recipiente evacuado inicialmente. Como los componentes son todos volátiles, parte de la solución se evapora para llenar con vapor el espacio sobre el líquido. Cuando la solución y el vapor alcanzan el equilibrio a la temperatura T, la presión total en el recipiente es la suma de las presiones parciales de los varios componentes de la solución:

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_i + \cdots. \tag{14.1}$$

Estas presiones parciales son mensurables como lo son las fracciones mol de equilibrio $x_1, \ldots, x_i, \ldots$, en el líquido. Supongamos que uno de los componentes, i, se encuentra presente en cantidad relativamente grande en comparación con cualquiera de los otros. Por experimentación se encuentra entonces que

$$p_i = x_i p_i^\circ, \tag{14.2}$$

donde p_i° es la presión de vapor del componente líquido puro i. La ecuación (14.2) es la ley de Raoult y rige experimentalmente para cualquier solución a medida que x_i se aproxima a la unidad, con independencia del componente presente en exceso. Cuando una solución está diluida con relación a todos sus componentes menos el disolvente, éste siempre obedece la ley de Raoult. Como todos los componentes son volátiles, cualquiera de ellos puede designarse como el disolvente. Por tanto, la solución ideal se define estableciendo que cada componente debe obedecer la ley de Raoult [Ec. (14.2)], en todo el intervalo de composición. Es importante recordar el significado de los símbolos: p_i es la presión *parcial* de i en la fase vapor, p_i° es la presión de vapor del líquido puro i y x_i es la fracción mol de i en la mezcla *líquida*.

La solución ideal tiene otras dos propiedades importantes: el calor de mezclado de los componentes puros al formar la solución es cero y el volumen de mezclado es cero. Estas propiedades se observan como un comportamiento límite en todas las soluciones reales. Si se añade disolvente adicional a la solución que está diluida en todos los solutos, el calor de mezclado tiende a cero a medida que la solución se hace más y más diluida. En las mismas circunstancias, el volumen de mezclado de todas las soluciones reales tiende a cero.

14.2 EL POTENCIAL QUIMICO EN SOLUCIONES IDEALES

Consideremos una solución ideal en equilibrio con su vapor a una temperatura fija T. Para cada componente, la condición de equilibrio es $\mu_i = \mu_{i(\text{vap})}$, donde μ_i es el potencial químico de i en la solución y $\mu_{i(\text{vap})}$ es el potencial químico de i en la fase vapor. Si el vapor es ideal, por las mismas razones que en la sección 13.3, el valor de μ_i es

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln x_i, \tag{14.3}$$

donde $\mu_i^\circ(T, p)$ es el potencial químico del líquido puro i a temperatura T y presión p. El potencial químico de todos y cada uno de los componentes de la solución está dado por la ecuación (14.3). La figura 14.1 indica la variación de $\mu_i - \mu_i^\circ$ como una función de x_i. Si x_i se hace muy pequeño, el valor de μ_i disminuye rápidamente. Para todos los valores de x_i, el valor de μ_i es menor que el de μ_i°.

Dado que la ecuación (14.3) es formalmente la misma que la (11.14) para el μ de un gas ideal en una mezcla de gases, por el mismo razonamiento que en la sección 11.6, se concluye que en el proceso de mezclado

$$\Delta G_{\text{mez}} = nRT \sum_i x_i \ln x_i, \tag{14.4}$$

$$\Delta S_{\text{mez}} = -nR \sum_i x_i \ln x_i, \tag{14.5}$$

$$\Delta H_{\text{mez}} = 0, \qquad \Delta V_{\text{mez}} = 0; \tag{14.6}$$

donde n es el número total de moles de la mezcla. Las tres propiedades de la solución ideal (ley de Raoult, calor y volumen de mezclado cero) están íntimamente relacionadas. Si cada

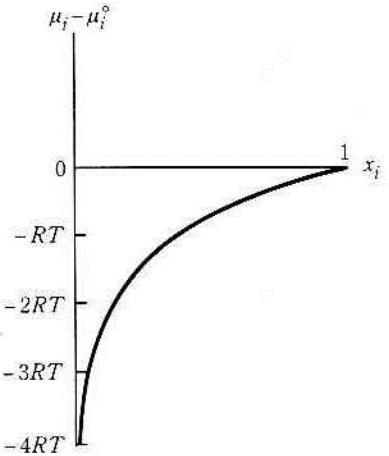


Fig. 14.1 *($\mu_i - \mu_i^\circ$) versus x_i.*

componente obedece la ley de Raoult, el calor y el volumen de mezclado serán cero. (Esta afirmación no puede invertirse; si el volumen y el calor de mezclado son ambos cero, no puede llegarse a la conclusión de que la ley de Raoult se cumple.)

14.3 SOLUCIONES BINARIAS

Estudiemos las consecuencias de la ley de Raoult en las soluciones binarias en las cuales ambos componentes son volátiles. En una solución binaria, $x_1 + x_2 = 1$. Tenemos

$$p_1 = x_1 p_1^\circ, \tag{14.7}$$

y

$$p_2 = x_2 p_2^\circ = (1 - x_1) p_2^\circ. \tag{14.8}$$

Si la presión total sobre la solución es p, entonces

$$\begin{aligned} p &= p_1 + p_2 = x_1 p_1^\circ + (1 - x_1) p_2^\circ \\ p &= p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ) x_1, \end{aligned} \tag{14.9}$$

que relaciona la presión total sobre la mezcla con la fracción mol del componente 1 en el líquido. Establece que p es una función lineal de x_1 (Fig. 14.2a). Por la figura 14.2(a) es evidente que la adición de un soluto puede aumentar o disminuir la presión de vapor del disolvente dependiendo de cuál es el más volátil.

La presión total puede también expresarse en función de y_1, la fracción mol del componente 1 en el vapor. Según la definición de la presión parcial,

$$y_1 = \frac{p_1}{p}. \tag{14.10}$$

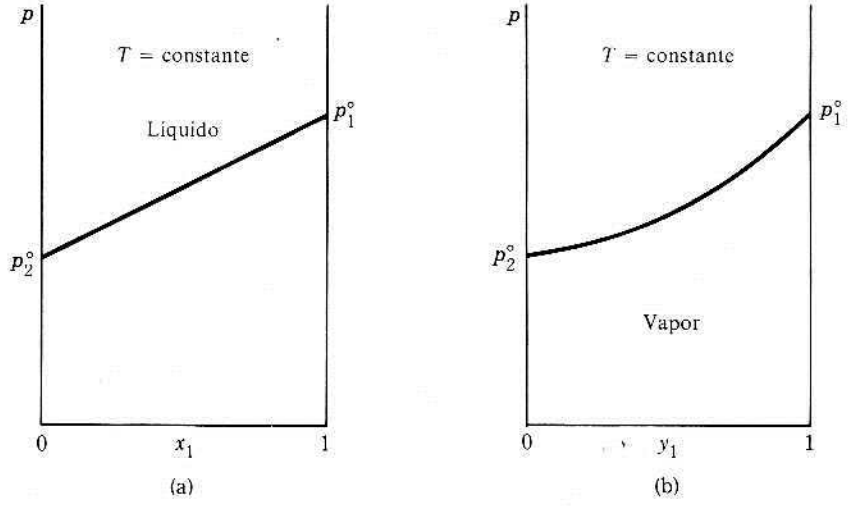


Fig. 14.2 Presión de vapor como una función de la composición.

Empleando los valores de p_1 y p de las ecuaciones (14.7) y (14.9), obtenemos

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^\circ}{p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ)x_1}.$$

Resolviendo para x_1, tenemos

$$x_1 = \frac{y_1 p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ)y_1}. \tag{14.11}$$

Empleando este valor de x_1 en la ecuación (14.9), después de agrupar términos, obtenemos

$$p = \frac{p_1^\circ p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ)y_1}. \tag{14.12}$$

La ecuación (14.12) expresa p como una función de y_1, la fracción mol del componente 1 en el vapor. Esta función está representada en la figura 14.2(b). La relación en la ecuación (14.12) puede reordenarse en la forma simétrica más conveniente,

$$\frac{1}{p} = \frac{y_1}{p_1^\circ} + \frac{y_2}{p_2^\circ}. \tag{14.12a}$$

Para describir un sistema de dos componentes por la regla de las fases, resulta que $F = 4 - P$, pues $C = 2$. Debido a que P es mayor o igual a 1, deben especificarse como máximo tres variables para describir el sistema. Dado que las figuras 14.2(a) y (b) están trazadas a una temperatura específica, se requieren sólo dos variables adicionales para describir completamente el estado del sistema. Estas dos variables pueden ser (p, x_1) o (p, y_1). En consecuencia, los puntos de la figura 14.2(a) o (b) describen estados del sistema.

Aquí se presenta una dificultad. La variable x_1, siendo una fracción mol en el líquido, no puede describir estados del sistema que sean completamente gaseosos. De igual forma, y_1 no puede describir un estado completamente líquido. Por tanto, sólo los estados líquidos y aquellos estados sobre la línea para la cual coexisten el líquido y el vapor están descritos por la figura 14.2(a). De forma similar, la figura 14.2(b) describe tan sólo estados gaseosos y aquellos sobre la curva para los cuales coexisten líquido y vapor. Los estados completamente líquidos son los que están bajo altas presiones, es decir, los estados por encima de la curva en la figura 14.2(a). Los estados completamente gaseosos son estables a bajas presiones, por debajo de la curva en la figura 14.2(b). Estas regiones de estabilidad están marcadas sobre los diagramas.

Si pudiésemos representar todos los estados en un diagrama, todo sería mucho más simple. Si sólo hay líquido presente, x_1 describe la composición del líquido y también la de todo el sistema. Si sólo hay vapor, y_1 describe la composición del vapor y al mismo tiempo la de todo el sistema. En vista de ello, es razonable representar la presión en función de X_1, la fracción mol del componente 1 en todo el sistema. En la figura 14.3(a), p está representado en función de X_1; las dos curvas de las figuras 14.2(a) y (b) están incluidas. La curva superior se denomina curva del líquido; la curva inferior es la curva de vapor. El sistema está claramente representado por un diagrama: el vapor es estable por debajo de la curva de vapor, el líquido es estable sobre la curva de líquido. ¿Qué significado se atribuye a los puntos que están entre las curvas? Los puntos que están justo sobre la curva líquida corresponden a las presiones mínimas a las cuales el líquido puede

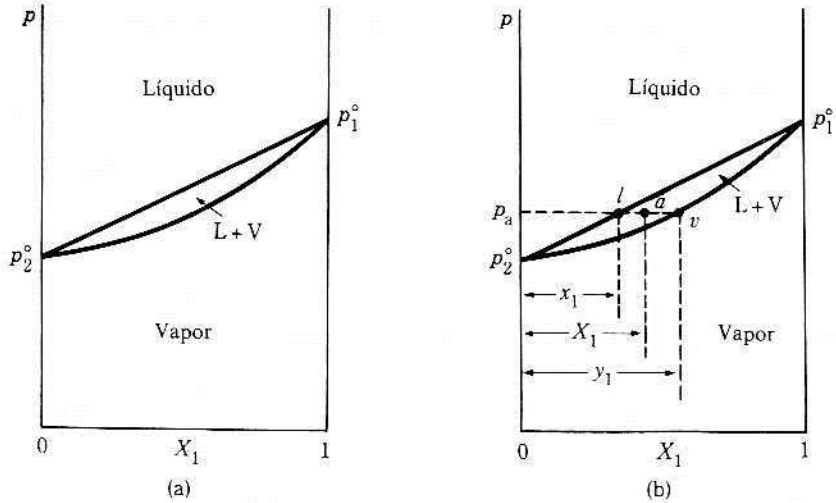


Fig. 14.3 Interpretación del diagrama *p*-*X*.

existir por sí solo, ya que aparece vapor si los puntos caen sobre la curva. Por debajo de la curva de líquido no puede existir únicamente líquido. Según el mismo argumento, no puede existir sólo vapor por encima de la curva de vapor. El único significado posible para los puntos entre las curvas es que representan estados del sistema en los cuales líquido y vapor coexisten en equilibrio. La región encerrada es la región *líquido-vapor*.

Consideremos el punto a en la región líquido-vapor (Fig. 14.3b). El valor X_1 correspondiente a a es la fracción mol del componente 1 en todo el sistema, líquido + vapor. ¿Qué composición de líquido puede coexistir con vapor a la presión p en cuestión? La intersección de una línea horizontal, una *línea de unión*, a presión constante, con la curva de líquido en l da el valor de x_1 que describe la composición del líquido, mientras que la intersección con la curva de vapor en v, da el valor de y_1, que describe la composición del vapor.

Si dos fases, líquido y vapor, están en equilibrio, entonces la varianza del sistema es $F = 4 - 2 = 2$. Como la temperatura es fija, una cualquiera de las variables p, x_1, y_1, es suficiente para describir el sistema. Hasta ahora hemos empleado x_1 o y_1 para describir el sistema, ya que $x_1 + x_2 = 1$ e $y_1 + y_2 = 1$, también hubiésemos podido escoger x_2 e y_2. Si la presión se escoge para describir el sistema de dos fases, las intersecciones de la línea horizontal a esa presión con las curvas de vapor y líquido dan los valores de x_1 e y_1 directamente. Si x_1 es la variable independiente, la intersección de la línea vertical en x_1 con la curva de líquido establece el valor de p. A partir de p puede obtenerse de inmediato el valor de y_1.

14.4 REGLA DE LA PALANCA

En cualquier región de dos fases, como L-V en la figura 14.3(b), la composición de todo el sistema puede variar entre los límites x_1 e y_1, dependiendo de las cantidades relativas de vapor y líquido presentes. Si el punto de estado a está muy cerca de la línea de líquido, el sistema se compondrá de gran cantidad de líquido y una cantidad relativamente pequeña de vapor. Si a está cerca de la línea de vapor, la cantidad de líquido presente es pequeña comparada con la cantidad de vapor existente.

Las cantidades presentes de líquido y vapor se calculan por medio de la regla de la palanca. Supongamos que la longitud del segmento de línea entre a y l en la figura 14.3(b) sea $(\overline{al})$ y que entre a y v sea $(\overline{av})$; supongamos también que $n_{1(\text{liq})}$ y $n_{1(\text{vap})}$ sea el número de moles del componente 1 en el líquido y en el vapor, respectivamente; sea $n_1 = n_{1(\text{liq})} + n_{1(\text{vap})}$. Si n_{liq} y n_{vap} son el número total de moles de líquido y vapor presentes, y si $n = n_{\text{liq}} + n_{\text{vap}}$, entonces, a partir de la figura 14.3(b), tenemos

$$(\overline{al}) = X_1 - x_1 = \frac{n_1}{n} - \frac{n_{1(\text{liq})}}{n_{\text{liq}}}, \qquad (\overline{av}) = y_1 - X_1 = \frac{n_{1(\text{vap})}}{n_{\text{vap}}} - \frac{n_1}{n}.$$

Multiplicando $(\overline{al})$ por n_{liq} y $(\overline{av})$ por n_{vap} y restando,

$$n_{\text{liq}}(\overline{al}) - n_{\text{vap}}(\overline{av}) = \frac{n_1}{n}(n_{\text{liq}} + n_{\text{vap}}) - (n_{1(\text{liq})} + n_{1(\text{vap})}) = n_1 - n_1 = 0.$$

Por tanto,

$$n_{\text{liq}}(\overline{al}) = n_{\text{vap}}(\overline{av}) \quad \text{o bien} \quad \frac{n_{\text{liq}}}{n_{\text{vap}}} = \frac{(\overline{av})}{(\overline{al})}. \tag{14.13}$$

Esto se denomina regla de la palanca; el punto a viene a ser el punto de apoyo de la palanca. El número de moles del líquido por la longitud $(\overline{al})$ desde a hasta la línea de líquido es igual al número presente de moles de vapor por la longitud, $(\overline{av})$, desde a hasta la línea de vapor. La razón del número de moles de líquido al número de moles de vapor viene dada por la relación de longitudes de los segmentos de las líneas que unen a con v y l. Así, si a está muy cerca de v, $(\overline{av})$ es muy pequeña y $n_{\text{liq}} \ll n_{\text{vap}}$, el sistema constará sobre todo de vapor. Análogamente, si a está muy cerca de l, $n_{\text{vap}} \ll n_{\text{liq}}$ y predominará fundamentalmente la fase líquida.

Como la deducción de la regla de la palanca depende sólo de un equilibrio de masa, entonces es válida para calcular las cantidades relativas de las dos fases presentes en cualquier región de dos fases de un sistema de dos componentes. Si el diagrama se traza en términos de fracciones de masa en lugar de fracciones mol, la regla de la palanca se cumple y establece las masas relativas de las dos fases en vez de los números de moles relativos.

14.5 CAMBIOS DE ESTADO CUANDO LA REDUCCION DE LA PRESION ES ISOTERMICA

El comportamiento del sistema se examina ahora cuando la presión se reduce desde un valor elevado hasta un valor bajo, manteniendo la composición global constante a una fracción mol del componente 1 igual a X. En el punto a (Fig. 14.4), el sistema es completamente líquido y permanece así hasta que, al reducirse la presión, alcanza el punto l: en este punto aparece la primera señal de vapor con una composición y. Obsérvese que el primer vapor que aparece es mucho más rico en 1 que el líquido; el componente 1 es el más volátil. Al disminuir más la presión, el punto llega a a'; durante esta reducción de la presión, la composición del líquido varía a lo largo de la línea ll' y la del vapor a lo largo de vv'. En a', el líquido tiene la composición x' y el vapor tiene la composición y'. La relación del número de moles de líquido respecto a vapor en el punto a' es $(\overline{a'v'})/(\overline{a'l'})$, según la regla de la palanca. Una mayor reducción de la presión desplaza el estado al punto v''; en este punto sólo permanece un vestigio de líquido de composición x''; el vapor tiene la composición X. Obsérvese que el líquido remanente es más rico en el

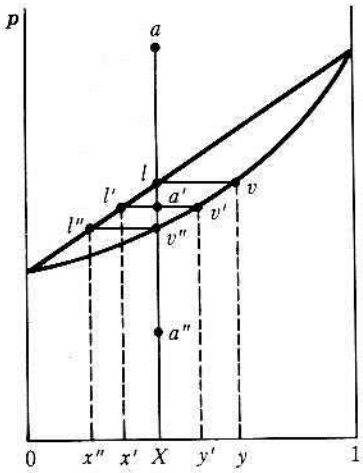


Fig. 14.4 Cambio isotérmico de la presión.

componente menos volátil 2. A medida que se reduce la presión, el punto de estado se desplaza hacia la fase de vapor y la reducción de la presión de v'' a a'' corresponde simplemente a una expansión del vapor. En el estado final, a'', el vapor tiene, claro está, la misma composición que el líquido original.

El vapor que se forma sobre el líquido a medida que se reduce la presión es más rico en un componente en particular que el líquido. Este hecho es la base de un método de separación: la destilación isotérmica. El método es útil para aquellas mezclas que se descompondrían si se destilaran por los métodos ordinarios, pero no es demasiado práctico, por lo cual sólo se utiliza si no son posibles otros métodos.

El sistema antes descrito es para una solución ideal. Si las desviaciones del comportamiento ideal no son muy grandes, la figura será casi la misma, excepto que la curva de composición del líquido no es una línea recta. La interpretación es la misma que la empleada para la solución ideal.

14.6 DIAGRAMAS TEMPERATURA-COMPOSICION

En los diagramas indicados en la sección 14.5, la temperatura se consideró constante. La presión de equilibrio del sistema era una función de x_1 o y_1, según las ecuaciones (14.9) o (14.12). En estas ecuaciones, los valores de p_1° y p_2° son funciones de la temperatura. Si en las ecuaciones (14.9) y (14.12) consideramos constante la presión total p, entonces las ecuaciones son relaciones entre la temperatura de equilibrio, la de ebullición y x_1 o y_1. Las relaciones $T = f(x_1)$ y $T = g(y_1)$ no son tan sencillas como las relaciones entre presión y composición, pero pueden determinarse teóricamente por medio de la ecuación de Clapeyron o, comúnmente, de forma experimental mediante la determinación de las temperaturas de ebullición y las composiciones del vapor correspondientes a mezclas líquidas de varias composiciones.

La gráfica a presión constante de las temperaturas de ebullición en función de las composiciones para la solución ideal correspondiente a la de la figura 14.3, se indica en la figura 14.5. Ni la curva de líquido ni la de vapor son líneas rectas; la figura se parece también a la figura 14.3. Sin embargo, la región lenticular líquido-vapor está inclinada hacia abajo de izquierda a derecha. Esto se debe a que el componente 1 tiene la presión de vapor más alta y, por tanto, su temperatura de ebullición es menor. Por otra parte, en la

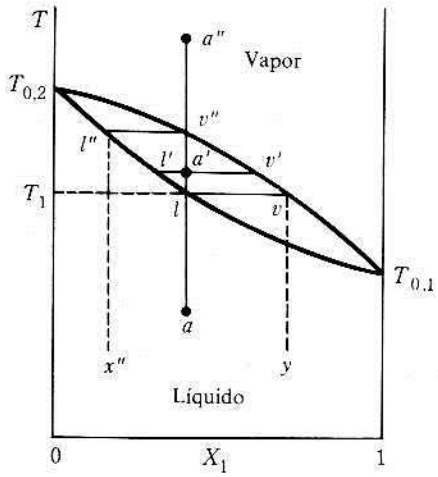


Fig. 14.5 Cambio isobárico de la temperatura.

figura 14.5, la región líquida está en la parte inferior del diagrama, ya que a una presión constante, el líquido es estable a bajas temperaturas. La curva inferior describe la composición del líquido, y la superior, la del vapor. Las regiones en el diagrama p-X se confunden algunas veces con las del diagrama T-X. Un poco de sentido común nos dice que el líquido es estable a bajas temperaturas, parte inferior del diagrama T-X, y a altas presiones, parte superior del diagrama p-X. No tiene objeto querer memorizar la localización de las regiones de vapor o de líquido cuando es tan fácil determinarlas.

Los principios aplicados al análisis del diagrama p-X pueden aplicarse de forma muy similar al diagrama T-X. La presión en el sistema permanece constante. Por la regla de las fases, se necesitan a lo sumo otras dos variables para describir el sistema. Cada punto en el diagrama T-X describe un estado del sistema. Los puntos en la región superior del diagrama son estados gaseosos, y los de la parte inferior son estados líquidos. Los puntos en la región media describen estados en los cuales coexisten en equilibrio líquido y vapor. La línea de unión en la región líquido-vapor comunica la composición del vapor y la del líquido que coexisten a esa temperatura. Como cabía esperar, la regla de la palanca es aplicable al diagrama T-X.

14.7 CAMBIOS DE ESTADO CON AUMENTO DE TEMPERATURA

Examinemos ahora la secuencia de hechos, a medida que una mezcla líquida a presión constante se calienta desde una temperatura baja, punto a de la figura 14.5, hasta una alta, punto a''. En a, el sistema es completamente líquido; al subir la temperatura, el sistema permanece totalmente líquido hasta alcanzar el punto l; a esta temperatura T_1, aparece la primera señal de vapor con la composición y. El vapor es mucho más rico que el líquido en componente 1, el de más baja temperatura de ebullición. Este hecho constituye la base para la separación de mezclas volátiles por destilación. Conforme la temperatura aumenta, el estado se desplaza a a', y la composición del líquido cambia continuamente a lo largo de la línea ll'; la composición del vapor cambia continuamente a lo largo de la línea vv'. En a', el número relativo de moles de líquido y vapor presentes está dado por la relación $(a'v')/(\overline{a'l'})$. Si la temperatura aumenta aún más, en v'' desaparece el último vestigio de líquido de composición x''. En a'', el sistema es todo vapor.

14.8 DESTILACION FRACCIONADA

La secuencia de hechos descrita en la sección 14.7 se mantiene si no se extrae material del sistema a medida que aumenta la temperatura. Si se extrae y condensa parte del vapor formado en las etapas iniciales del proceso, el condensado o destilado es rico en el componente más volátil, mientras el residuo se empobrece en ese componente. Supongamos que la temperatura de una mezcla M aumenta hasta que la mitad de la mezcla haya pasado a vapor y el residuo permanezca como líquido (Fig. 14.6a). El vapor tiene la composición v y el residuo R, la composición l. El vapor se extrae y se condensa, produciendo un destilado D de composición v. Luego el destilado se calienta hasta que la mitad sea vapor y la mitad, líquido (Fig. 14.6b). El vapor se extrae y condensa, produciendo el destilado D', de composición v', y el residuo R', de composición l'. El residuo original R se trata del mismo modo para producir el destilado D'' y el residuo R''. Como D'' y R' tienen casi la misma composición, se combinan; el proceso se repite para las tres fracciones, R'', $(D'' + R')$ y D'. La continuación de este proceso produce finalmente un destilado que se aproxima a la composición del líquido más volátil y un residuo cuya composición se acerca a la del líquido menos volátil, junto con una serie de fracciones de composición intermedia.

El tiempo y el trabajo que implican este tipo de separaciones por etapas son prohibitivos, por lo cual estas dificultades se eliminan utilizando un método continuo basado en una *columna de destilación fraccionada* (Fig. 14.7). La columna ilustrada es del tipo de burbuja. La columna se calienta en la parte inferior, y hay un gradiente de temperatura a lo largo de la columna, ya que la parte superior está más fría que la inferior. Supongamos que la temperatura en la parte superior de la columna es T_1 y que el vapor resultante en este punto está en equilibrio con el líquido detenido en el plato superior, plato 1. Las composiciones del líquido y del vapor se muestran en la figura 14.8 como l_1 y v_1. En el plato siguiente, plato 2, la temperatura es ligeramente mayor, T_2, y el vapor resultante tiene una composición v_2. Cuando este vapor sube al plato 1, se enfría hasta la temperatura T_1, al punto a. Esto significa que una parte del vapor v_2 se condensa para formar l_1; como l_1 es más rico en el componente menos volátil, el vapor restante es más rico en el componente más volátil y en el equilibrio alcanza la composición v_1. Esto sucede en cada

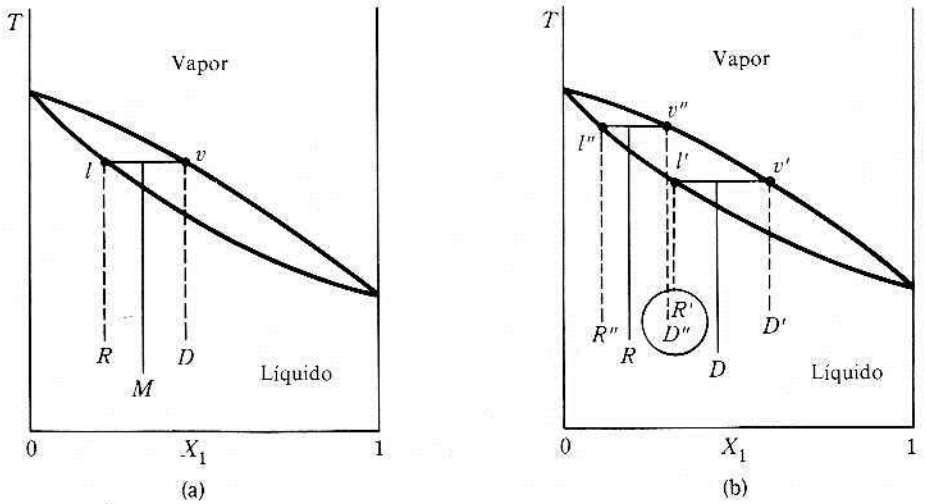


Fig. 14.6 Destilación.

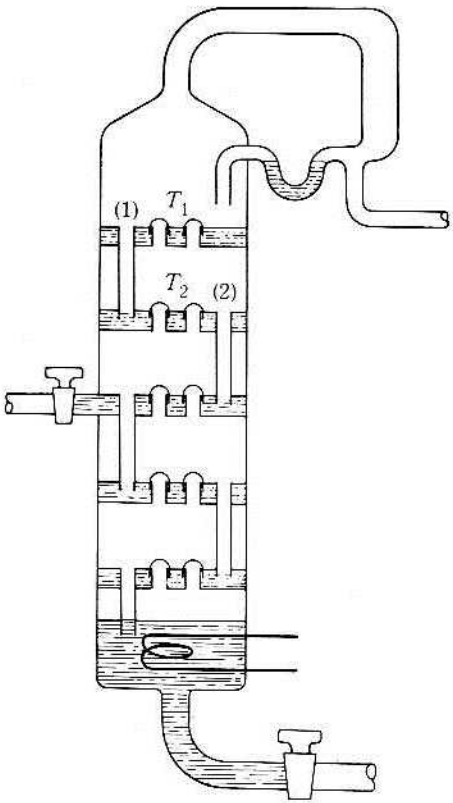


Fig. 14.7 Columna de destilación de burbujeo. (Publicada con permiso de Findlay, Campbell, Smith, *The Phase Rule and Its Applications*, 9.ª ed. Dover Publications, Inc., Nueva York.)

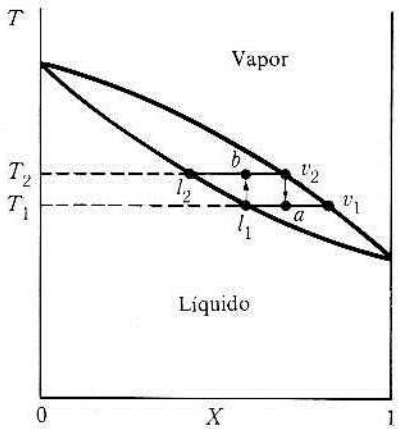


Fig. 14.8 Intercambio de líquido y vapor en una columna de destilación.

plato de la columna. A medida que el vapor sube por la columna, se enfría y este enfriamiento condensa con preferencia al componente menos volátil, así que el vapor se enriquece en el componente más volátil a medida que sube por la columna. Si en cada posición de la columna el líquido está en equilibrio con vapor, entonces la composición del vapor estará dada por la curva de composición del vapor de la figura 14.8. Se entiende que la temperatura es alguna función de la posición en la columna.

A medida que el líquido l_1 en el plato superior fluye al plato siguiente, la temperatura aumenta a T_2, y el stado del líquido alcanza b (Fig. 14.8). Algo del componente más volátil se vaporiza para dar v_2, y el líquido se desplaza a la composición l_2. Cuando fluye hacia abajo por la columna, el líquido se enriquece en el componente menos volátil.

Como el vapor se mueve hacia arriba y el líquido hacia abajo, hay una redistribución continua de los dos componentes entre las fases líquido y vapor para establecer el equilibrio en cada posición (es decir, cada temperatura) de la columna. Esta redistribución debe ocurrir rápidamente si se ha de establecer el equilibrio en cada posición. Debe existir un contacto eficiente entre el líquido y el vapor. En la columna de burbuja, la eficiencia de contacto se logra forzando al vapor a burbujear en el líquido de cada plato. En la columna Hempel de laboratorio, el líquido se esparce sobre esferas de vidrio y se obliga al vapor a ascender a través del espacio entre las esferas, logrando así un contacto íntimo. Las destilerías industriales utilizan una variedad de empacados, con frecuencia piezas de cerá-

mica en forma de silla. Deben evitarse materiales de empacado o arreglos que permitan al líquido canalizarse, es decir, fluir hacia abajo por la columna a lo largo de trayectorias especiales. El objetivo es el esparcimiento uniforme del líquido en películas relativamente delgadas para que la redistribución de los componentes pueda ocurrir con rapidez.

Debe observarse que si cierta porción de la columna se mantiene a temperatura determinada, entonces, en el equilibrio, la composición del líquido y del vapor tiene los valores apropiados de esa temperatura. A presión constante, la varianza del sistema es $F = 3 - P$; como hay dos fases presentes, $F = 1$. En consecuencia, el hecho de fijar la temperatura en cada posición de la columna mantiene fija la composición del líquido y del vapor en cada posición de la columna en el equilibrio. Por tanto, imponiendo una distribución arbitraria de la temperatura a lo largo de la columna, «en el equilibrio» resulta una distribución igualmente arbitraria de la composición del líquido y del vapor a lo largo de la columna.

La expresión «en equilibrio» o «en el equilibrio» se utiliza comúnmente para describir una columna de destilación que no se encuentra en el equilibrio, sino en un *estado estacionario*. Como hay desigualdades de temperatura a lo largo de la columna, el sistema no puede encontrarse en un estado de equilibrio verdadero en el sentido termodinámico. Por esta razón, la regla de las fases no puede aplicarse rigurosamente a esta situación. Sin embargo, puede utilizarse como una guía. Además, se presentan otras dificultades: la presión es mayor en la parte inferior de la columna que en la superior; el flujo a contracorriente del líquido y el vapor es un fenómeno de no equilibrio adicional.

En la práctica, el equilibrio no se establece en cada posición de la columna, sino que el vapor en cualquier posición tiene una composición de equilibrio con el líquido en una posición ligeramente más baja. Si la distancia entre estas dos posiciones es h, entonces se dice que la columna tiene un *plato teórico* en la longitud h. El número de platos teóricos de una columna depende de su geometría, del tipo de arreglo del empacado y de la manera en que se opera la columna. Este número debe determinarse experimentalmente para un conjunto de condiciones de operación.

Si los componentes individuales presentan puntos de ebullición que son muy diferentes, es suficiente una columna de destilación con pocos platos teóricos para separar la mezcla. Por otro lado, si los puntos de ebullición están muy próximos, se requiere una columna con un número mayor de platos teóricos.

14.9 MEZCLAS AZEOTROPICAS

Las mezclas ideales o que se apartan muy poco del comportamiento ideal, pueden separarse en sus constituyentes por destilación fraccionada. Por otro lado, si las desviaciones respecto a la ley de Raoult son tan notorias que producen un máximo o un mínimo en la curva de presión de vapor, entonces aparece un máximo o un mínimo correspondiente en la curva de la temperatura de ebullición. Estas mezclas no pueden separarse completamente en sus constituyentes por destilación fraccionada. Puede demostrarse que si la curva de presión de vapor tiene un máximo o un mínimo, entonces, en ese punto, las curvas de vapor y líquido deben ser tangentes y el líquido y el vapor tendrán la misma composición (Teorema de Gibbs-Konovalov). La mezcla que tiene una presión de vapor máxima o mínima se denomina *azeotrópica* (del griego: «hervir sin cambio»).

Consideremos el sistema ilustrado en la figura 14.9, que muestra una temperatura máxima de ebullición. Si se calienta una mezcla de composición azeotrópica, descrita por el punto a, el vapor se formará primero a la temperatura t; este vapor tiene la misma composición que el líquido; en consecuencia, el destilado obtenido tiene exactamente la

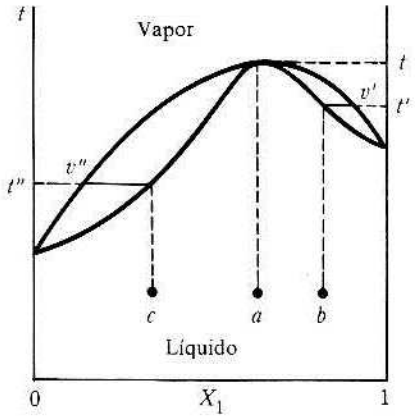


Fig. 14.9 Diagrama *t-X* con temperatura de ebullición máxima.

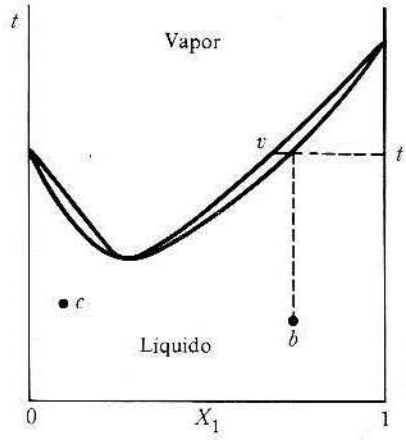


Fig. 14.10 Diagrama *t-X* con temperatura de ebullición mínima.

misma composición que el líquido original, no hay separación. Si se calienta una mezcla descrita por *b* (Fig. 14.9), la primera señal de vapor se forma a *t'*, con la composición *v'*. Este vapor es más rico en el *componente de mayor temperatura de ebullición*. La destilación fraccionada separaría a la mezcla en componente puro 1 contenido en el destilado, y dejaría la mezcla azeotrópica en el recipiente. Una mezcla descrita por *c* herviría primero a *t''* y el vapor tendría la composición *v''*. La destilación de esta mezcla produciría el componente puro 2, contenido en el destilado, y la mezcla azeotrópica permanecería en el recipiente de destilación.

El comportamiento de las mezclas azeotrópicas de temperatura de ebullición mínima, ilustrado en la figura 14.10, es análogo. El azeotropo destila sin cambio. Una mezcla descrita por *b* hierve primero a la temperatura *t*, teniendo el vapor una composición *v*. El fraccionamiento de esta mezcla produce azeotropos en el destilado y el componente puro 1 permanece en el recipiente de destilación. Análogamente, el fraccionamiento de una mezcla descrito por *c* producirá el azeotropo en el destilado y dejará componente puro 2 en el recipiente.

En la tabla 14.1 se relacionan varias mezclas azeotrópicas, junto con sus propiedades. El azeotropo se comporta como un compuesto puro en la propiedad de hervir a temperatura constante, mientras que las mezclas ordinarias ebullen en un intervalo de temperatura. Sin embargo, los cambios en la presión producen cambios tanto en la *composición* del

Tabla 14.1(a)
Azeotropos de ebullición mínima (1 atm)

				Azeotropo	
Componente *A*	t_b/°C	Componente *B*	t_b/°C	% masa *A*	t_b/°C
H_2O	100	C_2H_5OH	78,3	4,0	78,174
H_2O	100	$CH_3COC_2H_5$	79,6	11,3	73,41
CCl_4	76,75	CH_3OH	64,7	79,44	55,7
CS_2	46,25	CH_3COCH_3	56,15	67	39,25
$CHCl_3$	61,2	CH_3OH	64,7	87,4	53,43

Tabla 14.1(b)
Azeotropos de ebullición máxima (1 atm)

Componente *A*	t_b/°C	Componente *B*	t_b/°C	Azeotropo	
				% masa *A*	t_b/°C
H_2O	100	HCl	−80	79,778	108,584
H_2O	100	HNO_3	86	32	120,5
$CHCl_3$	61,2	CH_3COCH_3	56,10	78,5	64,43
C_6H_5OH	182,2	$C_6H_5NH_2$	184,35	42	186,2

Publicado con permiso de *Azeotropic Data*; Advances in Chemistry Series, núm. 6. American Chemical Society, Washington, D. C., 1952.

azeotropo como en la temperatura de ebullición, de manera que no es un compuesto puro. La temperatura de ebullición constante del ácido clorhídrico es un ejemplo. La variación de la composición con la presión se ilustra con los datos de la tabla 14.2. Estas composiciones se han determinado tan exactamente que una solución estándar de HCl puede prepararse por dilución del ácido de temperatura de ebullición constante.

Tabla 14.2
Dependencia de la temperatura y composición azeotrópicas con la presión

Presión/mmHg	% masa HCl	t_b/°C
500	20,916	97,578
700	20,360	106,424
760	20,222	108,584
800	20,155	110,007

W. D. Bonner, R. E. Wallace, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1747 (1930).

14.10 SOLUCION IDEAL DILUIDA

El concepto rígido de la solución ideal, según el cual cada constituyente debe obedecer la ley de Raoult en el intervalo total de composición, es flexible en la definición dada para una *solución ideal diluida*. Para obtener las leyes que rigen las soluciones diluidas, debemos analizar el comportamiento experimental de las mismas. A continuación se describen las curvas de la presión de vapor para tres sistemas.

14.10.1 Benceno-tolueno

La figura 14.11 indica la presión de vapor en función de la fracción mol del benceno para el sistema benceno-tolueno, cuyo comportamiento es ideal con cierto grado de exactitud en todo el intervalo de composición. Las presiones parciales del benceno y tolueno, indicadas también en la figura, son funciones lineales de la fracción mol del benceno, ya que se obedece la ley de Raoult.

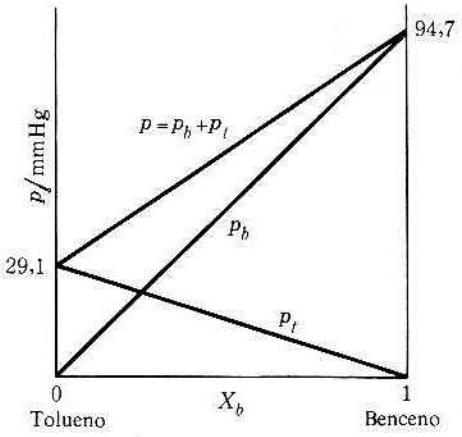


Fig. 14.11 Presiones de vapor en el sistema tolueno-benceno.

14.10.2 Acetona-disulfuro de carbono

La figura 14.12(a) muestra las curvas de la presión parcial y la presión de vapor total para mezclas de disulfuro de carbono y acetona. En este sistema, las curvas individuales de la presión parcial están muy por encima de las predicciones de la ley de Raoult, indicadas por las líneas discontinuas. El sistema presenta desviaciones positivas respecto a dicha ley. La presión de vapor total muestra un máximo que está por encima de la presión de vapor de cualquiera de los componentes.

La figura 14.12(b) ilustra otro comportamiento interesante de este sistema. En esta figura sólo se muestra la presión parcial del disulfuro de carbono. En la región cercana a $X_{CS_2} = 1$, cuando el disolvente es CS_2, la curva de la presión parcial es tangente a la línea de la ley de Raoult. Sin embargo, en la región cercana a $X_{CS_2} = 0$, cuando CS_2 es el soluto presente en baja concentración, la curva de la presión parcial es lineal.

$$p_{CS_2} = K_{CS_2} X_{CS_2}, \tag{14.14}$$

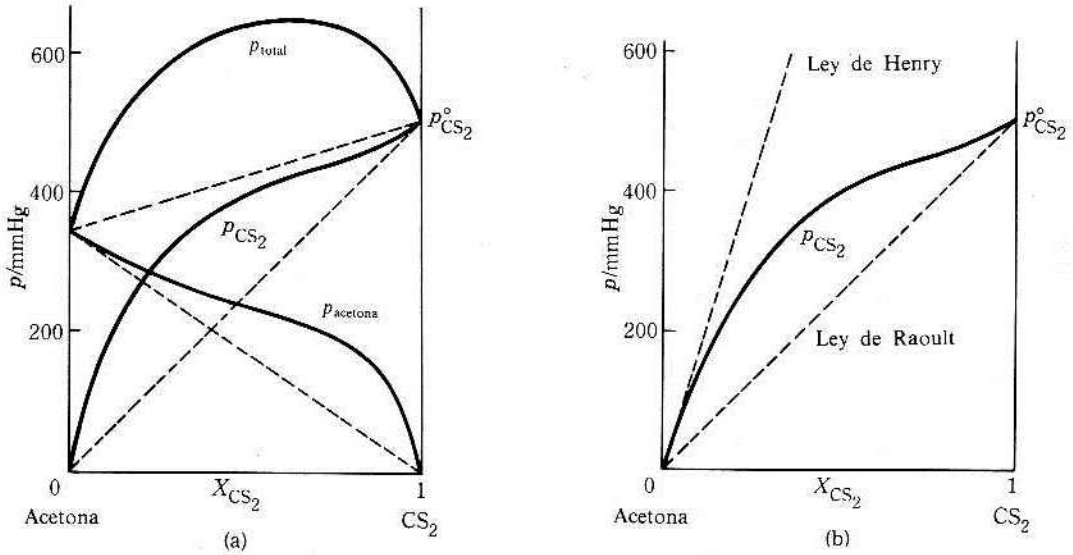


Fig. 14.12 Presión de vapor en el sistema acetona-disulfuro de carbono (35,17 °C). [J. v. Zawidski, *Z. Physik Chem.*, **35**, 129 (1900).]

donde K_{CS_2} es una constante. La pendiente de la línea en esta región es diferente de la correspondiente a la ley de Raoult. El soluto obedece la *ley de Henry* [Ec. (14.14)], donde K_{CS_2} es la constante de la ley de Henry. Un análisis de la curva de la presión parcial de la acetona revela el mismo tipo de comportamiento:

$$p_{\text{acetona}} = X_{\text{acetona}} p^{\circ}_{\text{acetona}} \qquad \text{cerca de } X_{\text{acetona}} = 1,$$
$$p_{\text{acetona}} = K_{\text{acetona}} X_{\text{acetona}} \qquad \text{cerca de } X_{\text{acetona}} = 0.$$

Obsérvese que si la solución fuese ideal, entonces K igualaría a p° y tanto la ley de Henry como la de Raoult darían la misma información.

14.10.3 Acetona-cloroformo

En el sistema acetona-cloroformo indicado en la figura 14.13, las curvas de la presión de vapor están por debajo de las predicciones de la ley de Raoult. El sistema presenta desviaciones *negativas* de la ley de Raoult. La presión de vapor total tiene un valor mínimo que está por debajo de la presión de vapor de cualquiera de los componentes. Las líneas de la ley de Henry, las discontinuas de trazo fino en la figura, también se encuentran por debajo de las líneas de Raoult para este sistema.

Algebraicamente, podemos expresar las propiedades de la solución ideal diluida mediante las ecuaciones siguientes:

$$\text{Disolvente (ley de Raoult):} \qquad p_1 = x_1 p^{\circ}_1, \tag{14.15}$$

$$\text{Solutos (ley de Henry):} \qquad p_j = K_j x_j, \tag{14.16}$$

donde el subíndice j denota cualquiera de los solutos y el subíndice 1 denota el disolvente. Todas las soluciones reales se aproximan al comportamiento descrito por las ecuaciones (14.15) y (14.16), siempre y cuando la solución esté suficientemente diluida. Lo mismo es válido si están presentes varios solutos, pero la solución debe estar diluida en todos; cada soluto tiene un valor diferente de K_j.

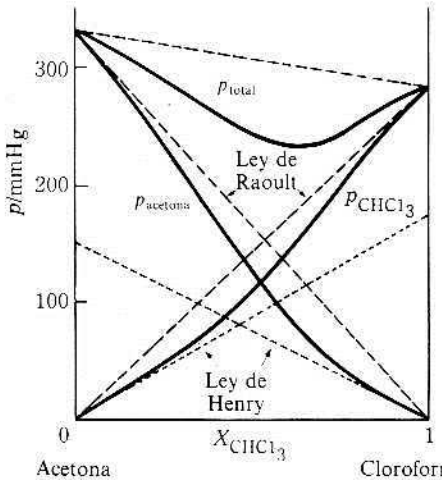


Fig. 14.13 Presión de vapor en el sistema acetona-cloroformo (35, 17 °C). [J. v. Zawidski, *Z. Physik Chem.*, **35**, 129 (1900).]

14.11 POTENCIALES QUIMICOS EN LA SOLUCION IDEAL DILUIDA

Como el disolvente obedece la ley de Raoult, el potencial químico del disolvente está dado por la ecuación (14.3), repetida aquí para facilitar la comparación:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ(T, p) + RT \ln x_1.$$

Para los solutos requerimos, como es usual, igualdad del potencial químico en el líquido $\mu_j(\mathrm{l})$ con el del vapor, $\mu_j(\mathrm{g})$:

$$\mu_j(\mathrm{l}) = \mu_j(\mathrm{g}) = \mu_j^\circ(\mathrm{g}) + RT \ln p_j.$$

Aplicando la ley de Henry para p_j [Ec. (14.16)], tenemos

$$\mu_j(\mathrm{l}) = \mu_j^\circ(\mathrm{g}) + RT \ln K_j + RT \ln x_j$$

Definimos la energía libre estándar, $\mu_j^*(\mathrm{l})$, por

$$\mu_j^*(\mathrm{l}) = \mu_j^\circ(\mathrm{g}) + RT \ln K_j \tag{14.17}$$

donde μ_j^* es una función de la temperatura y la presión, pero no de la composición. La expresión final para μ_j en el líquido es

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln x_j . \tag{14.18}$$

Según la ecuación (14.18), μ_j^* es el potencial químico que el soluto j tendría en el estado hipotético en el cual $x_j = 1$, si la ley de Henry se cumpliera en todo el intervalo $0 \leqslant x_j \leqslant 1$.

El concepto de solución ideal diluida se ha extendido hasta incluir solutos no volátiles, siempre y cuando el potencial químico de tales solutos tenga la forma dada por la ecuación (14.18).

Las fracciones mol, x_j, no suelen ser medidas convenientes para expresar la concentración de solutos en una solución diluida. Las molalidades, m_j, y las molaridades, c_j, son de uso más común. Podemos utilizar la ecuación (14.18) para obtener expresiones para el potencial químico en función de m_j o c_j. Para hacer esto, debemos escribir x_j en función de m_j o c_j.

Por definición, $x_j = n_j/(n + \Sigma_j n_j)$, donde n es el número de moles del disolvente. También por definición, la molalidad de j es el número de moles de j por unidad de masa (1 kg) de disolvente. Por tanto, si M es la masa molar (kg/mol) del disolvente, tenemos

$$m_j = \frac{n_j}{nM} \qquad \text{o bien} \qquad n_j = nMm_j. \tag{14.19}$$

Utilizando este resultado para n_j en la expresión para x_j, obtenemos

$$x_j = \frac{Mm_j}{1 + Mm}, \tag{14.20}$$

donde $m = \Sigma_j m_j$, la molalidad total de todos los solutos. En una solución diluida, a medida que m se aproxima a cero, tenemos

$$\lim_{m=0} \left(\frac{x_j}{m_j}\right) = \lim_{m=0} \frac{M}{1 + mM} = M,$$

así que cerca de $m = 0$,

$$x_j = Mm_j. \tag{14.21}$$

Esto puede escribirse en la forma

$$x_j = Mm^\circ\left(\frac{m_j}{m^\circ}\right), \tag{14.22}$$

donde m° es la concentración molal estándar, $m^\circ = 1$ mol/kg. Este valor de x_j puede usarse en la ecuación (14.18), que se convierte en

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln Mm^\circ + RT \ln\left(\frac{m_j}{m^\circ}\right).$$

Definiendo $\mu_j^{**} = \mu_j^* + RT \ln Mm^\circ$, esto se transforma en

$$\mu_j = \mu_j^{**} + RT \ln m_j. \tag{14.23}$$

donde entendemos a m_j como un símbolo abreviado para el número puro, $m_j/(1\ \text{mol/kg})$. La ecuación (14.23) expresa el μ_j en una solución diluida como una función apropiada de m_j. El valor estándar, μ_j^{**}, es el valor que μ_j tendría en un estado hipotético de molalidad unitaria si la solución tuviera las propiedades de la solución ideal diluida en el intervalo completo, $0 \leqslant m_j \leqslant 1$.

Para expresar μ_j en función de c_j, establecemos primero la relación entre m_j y $\tilde{c}_j$, la concentración en unidades SI, mol/m^3. Por definición,

$$\tilde{c}_j = \frac{n_j}{V} = \frac{nMm_j}{V}.$$

Si ρ_s es la densidad de la solución, entonces $V = w/\rho_s$, donde la masa de la solución es $w = nM + \Sigma_j n_j M_j = nM + \Sigma_j nMm_jM_j$. Por tanto,

$$V = \frac{nM}{\rho_s}\left(1 + \sum_j m_j M_j\right)$$

y

$$\tilde{c}_j = \frac{\rho_s m_j}{1 + \sum_j m_j M_j}. \tag{14.24}$$

A medida que todas las m_j se aproximan a cero, tenemos

$$\lim_{m_j=0}\left(\frac{\tilde{c}_j}{m_j}\right) = \lim_{m_j=0} \frac{\rho_s}{1 + \sum_j m_j M_j} = \rho,$$

donde ρ es la densidad del disolvente puro. Por tanto, en la solución diluida,

$$\tilde{c}_j = \rho m_j \qquad \text{o bien} \qquad m_j = \frac{\tilde{c}_j}{\rho}. \tag{14.25}$$

Reescribiendo para introducir los cocientes adimensionales, la ecuación (14.25) se convierte en

$$\frac{m_j}{m^\circ} = \frac{\tilde{c}^\circ}{\rho m^\circ}\left(\frac{\tilde{c}_j}{\tilde{c}^\circ}\right) \qquad \text{o bien} \qquad \frac{m_j}{m^\circ} = \frac{\tilde{c}^\circ}{\rho m^\circ}\left(\frac{c_j}{c^\circ}\right),$$

ya que $\tilde{c}_j/\tilde{c}_0 = c_j/c^\circ$. Con este valor de m_j/m°, la ecuación (14.23) da

$$\mu_j = \mu_j^{**} + RT \ln\left(\frac{\tilde{c}^\circ}{\rho m^\circ}\right) + RT \ln \frac{c_j}{c^\circ}.$$

Esto puede escribirse

$$\mu_j = \mu_j^{\square} + RT \ln c_j, \tag{14.26}$$

en la que entendemos a c_j como un símbolo abreviado para el número puro, c_j/(1 mol/l). En la ecuación (14.26), hemos establecido que

$$\mu_j^{\square} = \mu_j^{**} + RT \ln\left(\frac{\tilde{c}^\circ}{\rho m^\circ}\right). \tag{14.27}$$

La ecuación (14.26) relaciona μ_j en solución diluida con c_j, la concentración en mol/l. Esta no es de uso tan frecuente como la ecuación (14.23); $\mu_j^{\square}$ es el potencial químico que el soluto tendría a la concentración de 1 mol/l si la solución se comportara idealmente hasta esa concentración.

La diferencia entre $\mu_j^{\square}$ y μ_j^{**} no es muy grande. Como $c^\circ = 1$ mol/l, el valor correspondiente de $\tilde{c}^\circ$ es 10^3 mol/m^3. También, $m^\circ = 1$ mol/kg y para el agua a 25 °C, $\rho = 997{,}044$ kg/m^3. Por tanto,

$$\frac{\tilde{c}^\circ}{\rho m^\circ} = \frac{10^3 \text{ mol/m}^3}{(997{,}044 \text{ kg/m}^3)(1 \text{ mol/kg})} = 1{,}002965.$$

El segundo término en (14.27) es (8,314 J/K mol)(298,15 K) ln (1,002965) = 7,339 J/mol. En la mayoría de los casos, esto es menor que la incertidumbre en los valores experimentales, por lo cual la diferencia entre los estados estándar de m_j y c_j puede ignorarse.

14.12 LEY DE HENRY Y SOLUBILIDAD DE LOS GASES

La ley de Henry [Ec. (14.16)] relaciona la presión parcial del soluto en la fase vapor con la fracción mol del soluto en la solución. Enfocando la relación desde otro punto de vista, la ley de Henry relaciona la fracción mol en el equilibrio, la solubilidad de j en la solución, con la presión parcial de j en el vapor:

$$x_j = \frac{1}{K_j} p_j. \tag{14.28}$$

La ecuación (14.28) expresa que la solubilidad x_j de un constituyente volátil es proporcional a la presión parcial del mismo en la fase gaseosa en equilibrio con el líquido. La ecuación (14.28) se emplea para correlacionar los datos de la solubilidad de gases en líquidos. Si el disolvente y el gas no reaccionan químicamente, la solubilidad de gases en lí-

quidos suele ser pequeña y se cumple la condición de dilución. Aquí tenemos otro ejemplo del significado físico de la presión parcial.

La solubilidad de los gases se expresa a menudo como el coeficiente de absorción de Bunsen, α, que es el volumen del gas medido a 0 °C y 1 atm, disuelto en una unidad de volumen de disolvente si la presión parcial del gas es de 1 atm.

$$\alpha_j = \frac{V_j^\circ(\mathrm{g})}{V(\mathrm{l})}, \tag{14.29}$$

pero $V_j^\circ(\mathrm{g}) = n_j^\circ RT_0/p_0$, mientras que el volumen del disolvente es $V(\mathrm{l}) = nM/\rho$, donde n es el número de moles de disolvente, M su masa molar y ρ la densidad. Por tanto,

$$\alpha_j = \frac{n_j^\circ RT_0/p_0}{nM/\rho}. \tag{14.30}$$

Cuando la presión parcial del gas, $p_j = p^\circ = 1$ atm, la solubilidad por la ley de Henry es x_j°,

$$x_j^\circ = \frac{n_j^\circ}{n + n_j^\circ} = \frac{1}{K_j}.$$

Si la solución es diluida, $n_j^\circ \ll n$ y tenemos

$$\frac{n_j^\circ}{n} = \frac{1}{K_j}. \tag{14.31}$$

Utilizando este valor de n_j°/n en la ecuación (14.30), la convierte en

$$\alpha_j K_j = \left(\frac{RT_0}{p_0}\right)\left(\frac{\rho}{M}\right) = (0{,}022414\ \mathrm{m^3/mol})\,\frac{\rho}{M}, \tag{14.32}$$

que es la relación entre la constante de la ley de Henry K_j y el coeficiente de absorción de Bunsen α_j. Conociendo uno de ellos, podemos calcular el otro. La solubilidad del gas en moles por unidad de volumen de disolvente, $n_j^\circ/(nM/\rho)$, es directamente proporcional a α_j [Ec. (14.30)], que hace a α_j más conveniente que K_j para el análisis de la solubilidad.

En la tabla 14.3 se dan algunos valores de α para varios gases en agua. Obsérvese el aumento en α con el aumento de la temperatura de ebullición del gas.

Tabla 14.3
Coeficientes de absorción de Bunsen en agua a 25 °C

Gas	t_b/°C	α
Helio	−268,9	0,0087
Hidrógeno	−252,8	0,0175
Nitrógeno	−195,8	0,0143
Oxígeno	−182,96	0,0283
Metano	−161,5	0,0300
Etano	−88,3	0,0410

14.13 DISTRIBUCION DE UN SOLUTO ENTRE DOS DISOLVENTES

Si se agita tetracloruro de carbono con una solución de yodo diluido en agua, el yodo se distribuye entre los dos disolventes inmiscibles. Si μ y μ' son los potenciales químicos del yodo en el agua y en el tetracloruro de carbono, respectivamente, entonces, en el equilibrio, $\mu = \mu'$. Si ambas son soluciones diluidas ideales, entonces, escogiendo la ecuación (14.18) para expresar μ y μ', la condición de equilibrio se convierte en $\mu^* + RT\ln x = \mu'^* + RT\ln x'$, que puede expresarse como

$$RT \ln \frac{x'}{x} = -(\mu'^* - \mu^*). \tag{14.33}$$

Como μ'^* y μ^* son independientes de la composición, se concluye que

$$\frac{x'}{x} = K, \tag{14.34}$$

donde K, el coeficiente de distribución o de partición, es independiente de la concentración de yodo en las dos capas. La cantidad $\mu'^* - \mu^*$ es el cambio de energía de Gibbs estándar ΔG^* para la transformación

$$I_2 \text{ (en } H_2O) \rightarrow I_2 \text{ (en } CCl_4).$$

La ecuación (14.33) se transforma en

$$RT \ln K = -\Delta G^*, \tag{14.35}$$

que es la relación común entre el cambio de energía libre estándar y la constante de equilibrio de una reacción química.

Si las soluciones están suficientemente diluidas, las fracciones mol son proporcionales a las molalidades o molaridades; por tanto, tenemos

$$K' = \frac{m'}{m} \qquad \text{y} \qquad K'' = \frac{c'}{c}, \tag{14.36}$$

donde K' y K'' son independientes de las concentraciones en las dos capas. La ecuación (14.36), propuesta originalmente por W. Nernst, se conoce como la ley de distribución de Nernst.

14.14 EQUILIBRIO QUIMICO EN LA SOLUCION IDEAL

En la sección 11.7 se demostró que la condición para el equilibrio químico es

$$\left(\sum_i \nu_i \mu_i\right)_{eq} = 0, \tag{14.37}$$

donde las ν_i son los coeficientes estequiométricos. Para aplicar esta condición al equilibrio químico en la solución ideal, no hay más que introducir la forma propia de los μ_i a partir de la ecuación (14.3). Esto da directamente

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \ln (x_i)_e^{\nu_i} = 0,$$

que puede expresarse en la forma acostumbrada,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \tag{14.38}$$

donde ΔG° es el cambio de energía de Gibbs estándar y K el cociente de equilibrio de las fracciones mol. Así, en una solución ideal, la forma adecuada de la constante de equilibrio es el cociente de las fracciones mol.

Si la solución es una solución ideal diluida, para una reacción sólo entre solutos, cada μ está dado por la ecuación (14.18),

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln x_j,$$

de modo que la condición de equilibrio es

$$\Delta G^* = -RT \ln K, \tag{14.39}$$

donde K viene a ser nuevamente un cociente de equilibrio de las fracciones mol. Es evidente que podíamos haber escogido la ecuación (14.23) o la (14.26) para expresar μ_j. En tal caso obtendríamos

$$\Delta G^{**} = -RT \ln K' \qquad \text{o bien} \qquad \Delta G^\square = -RT \ln K''; \tag{14.40}$$

K' es el cociente de las molalidades de equilibrio, K'' es el cociente de las molaridades de equilibrio y ΔG^{**} y $\Delta G^\square$ son las variaciones correspondientes de la energía de Gibbs estándar.

Se obtienen valores para variaciones de la energía de Gibbs estándar a partir de la medición de las constantes de equilibrio, del mismo modo que las indicadas para las reacciones en la fase gaseosa. Los valores individuales para las energías de Gibbs estándar de solutos en solución se obtienen, como si se tratara de reacciones gaseosas, combinando las variaciones de energía de Gibbs para varias reacciones.

La dependencia en la temperatura es la misma para estas constantes de equilibrio que para otras cualesquiera, por ejemplo, para K' y K'',

$$\left(\frac{\partial \ln K'}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^{**}}{RT^2} \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{\partial \ln K''}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^\square}{RT^2}, \tag{14.41}$$

donde ΔH^{**} y $\Delta H^\square$ son los cambios de entalpía estándar apropiados.

Si la reacción química involucra al disolvente, la constante de equilibrio adquiere una forma ligeramente modificada. Por ejemplo, supongamos que el equilibrio

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

se analiza en solución acuosa, entonces, si la solución se diluye lo suficiente para permitir el empleo de las molaridades en la descripción de la energía de Gibbs de los solutos, la constante de equilibrio tiene la forma

$$K'' = \frac{c_{\text{EtAc}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{HAc}} c_{\text{EtOH}}}, \tag{14.42}$$

debido a que en soluciones diluidas la ley de Raoult es válida para el disolvente. En solución diluida, $x_{H_2O} \approx 1$, por tanto, K'' se transforma en

$$K'' = \frac{c_{EtAc}}{c_{HAc}c_{EtOH}}. \tag{14.43}$$

El cambio de energía de Gibbs estándar para K'' es $\Delta G^{\square}$, según la ecuación (14.40), y debe incluir $\mu^{\circ}_{H_2O}$; por tanto,

$$\Delta G^{\square} = \mu^{\square}_{EtAc} + \mu^{\circ}_{H_2O} - \mu^{\square}_{HAc} - \mu^{\square}_{EtHO}. \tag{14.44}$$

El $\mu^{\circ}_{H_2O}$ es la energía libre de Gibbs molar del agua pura y los $\mu_j^{\square}$ son los potenciales químicos de los solutos en la solución ideal hipotética de molaridad unitaria.

PREGUNTAS

14.1 El calor de vaporización aumenta con la serie de alcanos normales C_6H_{14}, C_8H_{18}, $C_{10}H_{22}$. Si el octano es el disolvente, ¿qué debe añadirse para disminuir la presión de vapor, hexano o decano?

14.2 Si se quiere obtener metanol puro mediante la destilación fraccionada de una solución de CCl_4-CH_3OH, ¿cuánto debe contener la solución inicial, más de 79,44 wt % de CCl_4, menos o exactamente esta cantidad? (Consúltese Tabla 14.1a.)

14.3 Considérese una solución de los líquidos moleculares A y B. Si las interacciones moleculares entre las moléculas A, entre las B, y entre las moléculas A y B son todas comparables, generalmente se satisfacen las condiciones de idealidad [Ecs. (14.4) a (14.6)]. ¿Por qué? Teniendo esto en cuenta, explíquese por qué la solución benceno-tolueno presenta un comportamiento casi ideal (Fig. 14.11).

14.4 Entre las moléculas de acetona y cloroformo, existen interacciones bastante fuertes de enlace de hidrógeno, pero no se observan en los líquidos puros. ¿Cuál es la explicación molecular para las desviaciones negativas que se observan en la figura 14.13?

14.5 La disolución de un gas en un líquido es un proceso exotérmico. Suponiendo que el gas es ideal, explíquese este hecho en función de las fuerzas intermoleculares. Sugiérase una explicación molecular para el aumento del coeficiente de Bunsen, α, con el aumento del punto de ebullición.

14.6 Muchas reacciones orgánicas tienen lugar entre soluciones diluidas de reactivos en disolventes orgánicos inertes. ¿Cuál de las relaciones (14.38) o (14.39) es apropiada para describir el equilibrio en tales reacciones?

PROBLEMAS

14.1 El benceno y el tolueno forman soluciones casi ideales. A 300 K, $p^{\circ}_{\text{tolueno}} = 32{,}06$ mmHg y $p^{\circ}_{\text{benceno}} = 103{,}01$ mmHg.

a) Una mezcla líquida se compone de 3 moles de tolueno y 2 moles de benceno. Si la presión sobre la mezcla a 300 K disminuye, ¿a qué presión se forma el vapor?
b) ¿Cuál es la composición del primer vestigio de vapor formado?
c) Si la presión disminuye aún más, ¿a qué presión desaparece el último vestigio de líquido?
d) ¿Cuál es la composición del último vestigio de líquido?
e) ¿Cuál será la presión, la composición del líquido y la composición del vapor cuando se ha evaporado 1 mol de la mezcla? [*Sugerencia:* Utilícese la regla de la palanca.]

14.2 Dos líquidos, A y B, forman una solución ideal. A una temperatura específica, la presión de vapor de A puro es 200 mmHg, mientras que la de B puro es 75 mmHg. Si el vapor sobre la mezcla consiste en el 50 % en mol de A, ¿cuál es el porcentaje de A en el líquido?

14.3 A $-31{,}2\ ^\circ C$, tenemos los datos siguientes:

Compuesto	Propano	n-butano
Presión de vapor, p°/mmHg	1200	200

a) Calcúlese la fracción mol de propano en la mezcla líquida que hierve a $-31{,}2\ ^\circ C$ con una presión de 760 mmHg.
b) Calcúlese la fracción mol de propano en el vapor en equilibrio con el líquido de a).

14.4 A $-47\ ^\circ C$ la presión de vapor del bromuro de etilo es 10 mmHg, mientras que la del cloruro de etilo es 40 mmHg. Supóngase que la mezcla es ideal. Si sólo está presente un vestigio del líquido y la fracción mol del cloruro de etilo en el vapor es 0,80.
a) ¿Cuál es la presión total y la fracción mol del cloruro de etilo en el líquido?
b) Si hay 5 moles de líquido y 3 moles de vapor presentes a la misma presión como en a), ¿cuál es la composición global del sistema?

14.5 Una mezcla gaseosa de dos sustancias con una presión total de 0,8 atm está en equilibrio con una solución líquida ideal. La fracción mol de la sustancia A en la fase vapor es 0,5 y 0,2 en la fase líquida. ¿Cuáles son las presiones de vapor de los dos líquidos puros?

14.6 La composición del vapor sobre una solución binaria ideal está determinada por la composición del líquido. Si x_1 e y_1 son las fracciones mol de 1 en el líquido y el vapor, respectivamente, encuéntrese el valor de x_1 para el que $y_1 - x_1$ presenta un máximo. ¿Cuál es el valor de la presión a esta composición?

14.7 Supóngase que el vapor sobre una solución ideal contiene n_1 moles de 1 y n_2 moles de 2, y ocupa un volumen V con una presión de $p = p_1 + p_2$. Si definimos $V_2^\circ = RT/p_2^\circ$ y $V_1^\circ = RT/p_1^\circ$, muéstrese que la ley de Raoult implica que $V = n_1 V_1^\circ + n_2 V_2^\circ$.

14.8 Muéstrese que, mientras la presión de vapor de una solución binaria ideal es una función lineal de la fracción mol de cualquier componente en el líquido, el recíproco de la presión es una función lineal de la fracción mol de cualquier componente en el vapor.

14.9 Dadas las presiones de vapor de los líquidos puros y la composición global del sistema, ¿cuáles son los límites inferior y superior entre los que el líquido y el vapor coexisten en equilibrio?

14.10 a) Los puntos de ebullición del benceno puro y del tolueno puro son 80,1 °C y 110,6 °C a una presión de 1 atm. Suponiendo que las entropías de vaporización en el punto de ebullición son iguales, 90 J/K mol, aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron a cada uno, encuéntrese una expresión implícita para el punto de ebullición de una mezcla de los dos líquidos como una función de la fracción mol de benceno, x_b.
b) ¿Cuál es la composición del líquido que ebulle a 95 °C?

14.11 Algunos sistemas no ideales pueden representarse por medio de las ecuaciones $p_1 = x_1^a p_1^\circ$ y $p_2 = x_2^a p_2^\circ$, muéstrese que si la constante a es mayor que la unidad, la presión total presenta un mínimo, mientras que si a es menor que la unidad, la presión total presenta un máximo.

14.12 a) En una solución ideal diluida, si p_1° es la presión de vapor del disolvente y K_h es la constante de la ley de Henry para el soluto, escríbase una expresión para la presión total sobre la solución como una función de x_2, la fracción mol del soluto.
b) Encuéntrese la relación entre y_1 y la presión de vapor total.

14.13 Los coeficientes de absorción de Bunsen para el oxígeno y el nitrógeno en agua son 0,0283 y 0,0143, respectivamente, a 25 °C. Supóngase que el aire es 20 % de oxígeno y 80 % de nitrógeno. ¿Cuántos centímetros cúbicos de gas, medidos a STP, se disolverán en 100 cm^3 de agua en equilibrio con aire a 1 atm de presión? ¿Cuántos se disolverán si la presión es 10 atm? ¿Cuál es la razón mol N_2/O_2 del gas disuelto?

14.14 La constante de la ley de Henry para el argón en agua es $2{,}17 \times 10^4$ a 0 °C y $3{,}97 \times 10^4$ a 30 °C. Calcúlese el calor estándar de solución del argón en agua.

14.15 Supóngase que una botella de 250 cm^3 de agua mineral a 25 °C contiene CO_2 con 2 atm de presión. Si el coeficiente de absorción de Bunsen del CO_2 es 0,76, ¿cuál es el volumen total de CO_2, medido a STP, que se disuelve en el agua?

14.16 A 25 °C, para el $CO_2(g)$, $\mu^\circ(g) = -394{,}36$ kJ/mol y $\mu^{**}(aq) = -386{,}02$ kJ/mol, mientras que $\bar{H}^\circ(g) = -393{,}51$ kJ/mol y $H^{**}(aq) = -413{,}80$ kJ/mol. Para el equilibrio, $CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$, calcúlese:

a) la molalidad del CO_2 en agua con 1 atm de presión a 25 °C y 35 °C;
b) el coeficiente de absorción de Bunsen para el CO_2 en agua a 25 °C y 35 °C: $\rho_{H_2O} = 1{,}00$ g/cm^3.

14.17 A 25 °C, las energías de Gibbs estándar de formación de los gases inertes en solución acuosa a molalidad unitaria son:

Gas	He	Ne	Ar	Kr	Xe
μ_j^{**}/(kJ/mol)	19,2	19,2	16,3	15,1	13,4

Calcúlese el coeficiente de absorción de Bunsen para cada uno de estos gases; $\rho_{H_2O} = 1{,}00$ g/cm^3.

14.18 El coeficiente de absorción de Bunsen para el hidrógeno en níquel a 725 °C es 62. El equilibrio es

$$H_2(g) \rightleftharpoons 2H(Ni).$$

a) Muéstrese que la solubilidad del hidrógeno en el níquel sigue la ley de Sieverts, $x_H = K_s p_{H_2}^{1/2}$; calcúlese la constante de la ley de Sieverts, K_s.
b) Calcúlese la solubilidad del hidrógeno en níquel (átomos de H por átomo de Ni) a $p_{H_2} = 1$ atm y 4 atm; $\rho_{Ni} = 8{,}7$ g/cm^3.

14.19 A 800 °C, se disuelven $1{,}6 \times 10^{-4}$ moles de O_2 en 1 mol de plata. Calcúlese el coeficiente de absorción de Bunsen para el hidrógeno en plata; $\rho(Ag) = 10{,}0$ g/cm^3.

14.20 El coeficiente de distribución del yodo entre CCl_4 y H_2O es $c_{CCl_4}/c_{H_2O} = K = 85$, donde c_S es la concentración del yodo (mol/l) en el disolvente S.

a) Si debe extraerse el 90 % de yodo en una solución acuosa en una etapa, ¿qué volumen de CCl_4 se requiere por cada 100 cm^3 de solución?
b) ¿Qué volumen de CCl_4 se requiere si se permiten dos extracciones, utilizando el mismo volumen en cada una de ellas?
c) Si β es la fracción de la cantidad de I_2 original que debe permanecer en la fase acuosa después de n extracciones utilizando volúmenes iguales de CCl_4, muéstrese que el volumen total límite de CCl_4 que se requiere a medida que $n \to \infty$ es $K^{-1} \ln(1/\beta)$ por unidad de volumen de la capa acuosa.

14.21 La constante de equilibrio para la reacción a 25 °C

$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

es $K = 2{,}58 \times 10^{-3}$. Si $\Delta G_f^\circ(CO_2, aq) = -386{,}0$ kJ/mol y $\Delta G_f^\circ(H_2O, l) = -237{,}18$ kJ/mol, calcúlese $\Delta G_f^\circ(H_2CO_3, aq)$.

14.22 Evalúese la diferencia $\mu_j^{**} - \mu_j^*$ en solución acuosa a 25 °C.

14.23 Supóngase que utilizamos $\mu_j = \mu_j^{\ominus} + RT \ln \tilde{c}_j$ para un soluto en una solución ideal diluida, donde $\tilde{c}_j$ es la abreviatura para $\tilde{c}_j/(1\ \text{mol/m}^3)$. Encuéntrese la diferencia entre $\mu_j^{\ominus}$ y $\mu_j^{\square}$ y evalúese a 25 °C para soluciones acuosas.

15

Equilibrio entre fases condensadas

15.1 EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO

Si se añaden pequeñas cantidades de tolueno a un recipiente que contiene benceno puro, observamos que, con independencia de la cantidad de tolueno que se ha añadido, la mezcla obtenida permanece como una fase líquida. Los dos líquidos son *completamente miscibles*. En contraste con este comportamiento, si se añade agua a nitrobenceno, se forman dos capas líquidas distintas; la capa acuosa contiene sólo un vestigio de nitrobenceno disuelto, mientras que la capa de nitrobenceno contiene sólo un vestigio de agua disuelta. Tales líquidos son *inmiscibles*. Si se añaden pequeñas cantidades de fenol a agua, al principio el fenol se disuelve para dar una sola fase; sin embargo, en algún punto de la adición, el agua se satura y una adición posterior de fenol produce dos capas líquidas, una rica en agua y la otra rica en fenol. Estos líquidos son *parcialmente miscibles*. Estos sistemas son los que ahora fijan nuestra atención.

Consideremos un sistema en equilibrio que contiene dos capas líquidas, dos fases líquidas. Supongamos que una de esas fases líquidas es un líquido A puro y la otra fase una solución saturada de A en el líquido B. La condición termodinámica para el equilibrio es que el potencial químico de A en la solución, μ_A, sea igual al del líquido puro, μ_A°. De manera que $\mu_A = \mu_A^\circ$, o sea,

$$\mu_A - \mu_A^\circ = 0. \tag{15.1}$$

Establezcamos primero si la ecuación (15.1) puede ser satisfecha por una solución ideal. En una solución ideal, según la ecuación (14.3),

$$\mu_A - \mu_A^\circ = RT \ln x_A. \tag{15.2}$$

Es obvio por la ecuación (15.2) que $RT \ln x_A$ nunca es cero, a menos que la mezcla de A y B tenga $x_A = 1$, esto es, a menos que la mezcla no contenga B. En la figura 15.1, $\mu_A - \mu_A^\circ$ está representado contra x_A para la solución ideal (línea continua). El valor de $\mu_A - \mu_A^\circ$ es negativo para todas las composiciones de la solución ideal. Esto implica que A puro puede transferirse siempre a una solución ideal con disminución en la energía de Gibbs. En consecuencia, las sustancias que forman soluciones ideales son completamente miscibles entre sí.

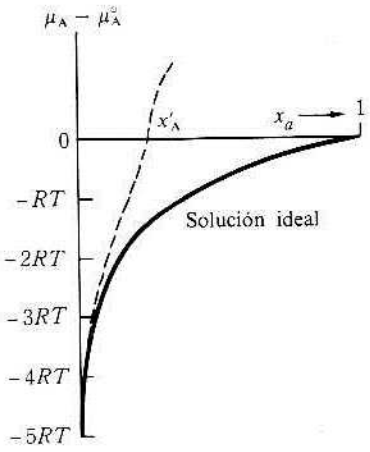


Fig. 15.1 Potencial químico en una solución no ideal.

Para una miscibilidad parcial, el valor de $\mu_A - \mu_A^\circ$ correspondiente a una composición intermedia de la solución tiene que ser cero, entonces $\mu_A - \mu_A^\circ$ debe seguir una curva como la discontinua de la figura 15.1. En el punto x'_A, el valor de $\mu_A - \mu_A^\circ$ es cero y el sistema puede existir como una solución que tiene una fracción mol A = x'_A y una fase separada de líquido A puro. El valor x'_A es la solubilidad de A en B expresada como una fracción mol. Si la fracción mol de A en B excediese este valor, entonces la figura 15.1 mostraría que $\mu_A - \mu_A^\circ$ es positivo, esto es, $\mu_A > \mu_A^\circ$. En esta circunstancia, A fluiría espontáneamente de la solución al líquido A puro, disminuyendo entonces x_A hasta alcanzar el valor de equilibrio x'_A.

Los líquidos que sólo son parcialmente miscibles forman soluciones que están alejadas del comportamiento ideal, como lo muestran las curvas de la figura 15.1. En lugar de estudiar matemáticamente este aspecto, nos limitaremos a la descripción de los resultados experimentales interpretados según la regla de las fases.

Supongamos que a una temperatura dada T_1, se añaden pequeñas porciones del líquido A al líquido B. La primera porción de A se disuelve completamente, al igual que la segunda y la tercera. Los puntos de estado pueden representarse en un diagrama T-X como el de la figura 15.2(a), que se ha trazado a presión constante. Los puntos a, b, c representan la composición después de la adición de tres porciones de A a B puro. Como todo el A se disuelve, esos puntos están en un región de una fase. Después de añadir cierta cantidad de A, se alcanza el límite de solubilidad, punto l_1. Si se añade más A, se forma una segunda capa, ya que A no se disuelve más. La región a la derecha del punto l_1 es, por tanto, una región de dos fases.

Lo mismo podría hacerse en el lado derecho, añadiendo B a A. Primero, B se disuelve para producir un sistema (de una fase) homogéneo, puntos d, e, f. El límite de solubilidad de B en A se alcanza en l_2. Los puntos a la izquierda de l_2 representan un sistema de dos fases. En la región entre l_1 y l_2 coexisten dos capas líquidas, llamadas *soluciones conjugadas*. La capa l_1 es una solución saturada de A en B en equilibrio con la capa l_2, que es una solución saturada de B en A. Si el experimento se realizara a temperaturas más altas, se obtendrían diferentes valores de las solubilidades límites, l'_1 y l'_2.

El diagrama de T *versus* X para un sistema agua-fenol se muestra en la figura 15.2(b). Al aumentar la temperatura, aumenta la solubilidad de cada componente en el otro. Las curvas de solubilidad se unen suavemente a la *temperatura superior de consolución*, denominada también *temperatura crítica de solución*, t_c. Por encima de t_c, agua y fenol son completamente miscibles. Cualquier punto a debajo de la curva, es el estado de un sistema

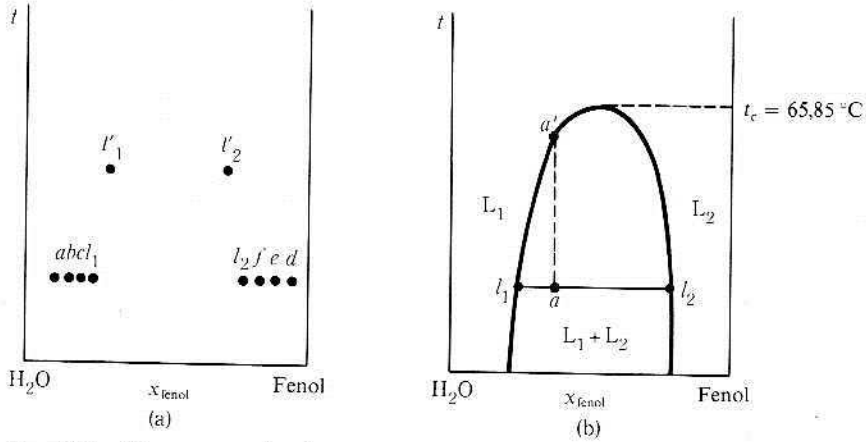


Fig. 15.2 Sistema agua-fenol.

que consta de dos capas líquidas: L_1 de composición l_1, y L_2 de composición l_2. La masa relativa de las dos capas viene dada por la regla de la palanca, mediante la relación de los segmentos de la línea de unión $(\overline{l_1 l_2})$.

$$\frac{\text{moles de } l_1}{\text{moles de } l_2} = \frac{(\overline{al_2})}{(\overline{al_1})}.$$

Si se aumenta la temperatura de este sistema, el punto de estado sigue la línea discontinua aa', y L_1 se enriquece en fenol mientras que L_2 lo hace en agua. En la medida en que aumenta la temperatura, la relación $(\overline{al_2})/(\overline{al_1})$ aumenta, y la cantidad de L_2 disminuye. En el punto a', desaparece el último vestigio de L_2 y el sistema se hace homogéneo.

Existen sistemas en los cuales la solubilidad *disminuye* con el aumento de la temperatura. En algunos de estos sistemas se observa una *temperatura inferior de cosolución*. La figura 15.3(a) indica esquemáticamente el sistema trietilamina-agua. La temperatura de cosolución más baja es 18,5 °C. La curva es tan plana que es difícil determinar la composición correspondiente a la temperatura de cosolución que parece ser el 30 % en

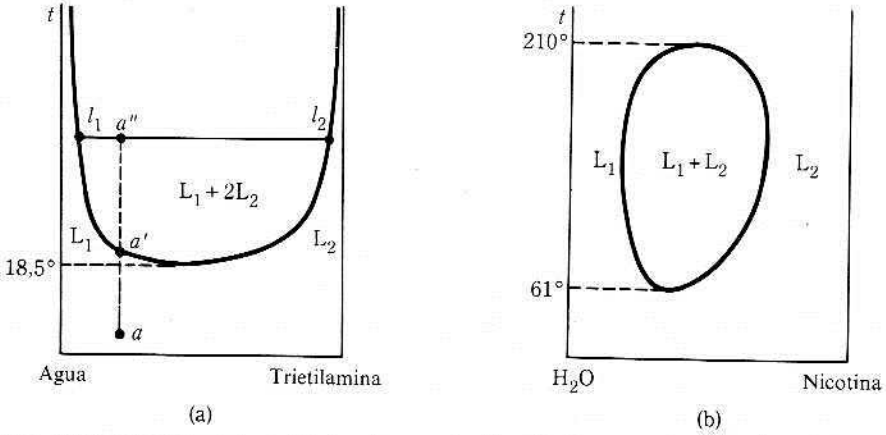


Fig. 15.3 (a) Temperatura inferior de consolución. (b) Temperaturas superior e inferior de consolución.

peso de trietilamina. Si se calienta una solución con un punto de estado a, permanece homogénea hasta que la temperatura es ligeramente superior a 18,5 °C. En este punto, a' se separa en dos capas. A una temperatura mayor a'', las soluciones tienen las composiciones dadas por l_1 y l_2. Por la regla de la palanca, l_1 estará presente en una cantidad algo mayor que l_2. En general, los pares de líquidos que presentan diagramas de solubilidad de este tipo tienden a formar compuestos débilmente enlazados, lo cual aumenta la solubilidad a temperaturas bajas. A medida que aumenta la temperatura, el compuesto se disocia y disminuye la solubilidad mutua.

Algunas sustancias poseen ambas temperaturas de consolución. El diagrama para el sistema agua-nicotina se ilustra de forma esquemática en la figura 15.3(b). La temperatura inferior de consolución es de 61 °C y la superior, 210 °C, aproximadamente. Dos fases se hallan presentes en todos los puntos dentro de la curva cerrada, mientras que los puntos exteriores a ella representan estados homogéneos del sistema.

La regla de las fases para un sistema a presión constante es $F' = C - P + 1$, en la cual F' es el número de variables y de la presión necesaria para describir el sistema. Para un sistema de dos componentes, $F' = 3 - P$. Si hay dos fases, se requiere sólo una variable para describir el sistema. Si se describe la temperatura en la región de dos fases, las intersecciones de la línea de unión con la curva nos dan las composiciones de *ambas* soluciones conjugadas. De forma análoga, la composición de una de las soluciones conjugadas es suficiente para determinar la temperatura y la composición de la otra solución conjugada. Si sólo hay una fase presente, $F' = 2$ y debe especificarse tanto la temperatura como la composición de la solución.

15.2 DESTILACION DE LIQUIDOS INMISCIBLES Y PARCIALMENTE MISCIBLES

La exposición de la sección 15.1 partió de la suposición de que la presión era lo suficientemente alta como para que no se formase vapor en el intervalo de temperatura de interés. Por esta razón, las curvas líquido-vapor se omitieron en los diagramas. En la figura 15.4(a) se indica una situación típica a bajas presiones en la cual también se muestran curvas liquido-vapor, aún con la suposición de que la presión es bastante alta. La figura 15.4(a) no presenta ningún problema nuevo de interpretación. Las porciones superiores e inferiores del diagrama pueden analizarse independientemente, empleando los principios descritos antes. La miscibilidad parcial a bajas temperaturas implica por lo general, aunque no siempre, un azeotropo de ebullición mínima, como se muestra en la figura 15.4(a). La miscibilidad parcial implica que al mezclarse los dos componentes tienen mayor tendencia a evaporarse que en una solución ideal. Esta tendencia puede conducir a un máximo en la curva presión de vapor-composición y, por consiguiente, a un mínimo en la curva temperatura de ebullición-composición.

Si disminuye la presión en el sistema indicado en la figura 15.4(a), todas las temperaturas de ebullición disminuyen, se desplazan hacia abajo. A presiones suficientemente bajas, las curvas de las temperaturas de ebullición se intersecarán con las curvas de solubilidad líquido-líquido. El resultado se indica en la figura 15.4(b), que es una representación esquemática del sistema agua-*n*-butanol a 1 atm de presión.

La figura 15.4(b) presenta varias características nuevas. Si se aumenta la temperatura de un líquido homogéneo, punto a, en t_A se forma vapor con composición b. Este comportamiento es bastante común; sin embargo, si se enfría este vapor y alcanza el punto c, el condensado consistirá de dos capas líquidas, ya que c está en la región de los dos líquidos. Así, el primer destilado obtenido de la destilación del líquido homogéneo a se separará en

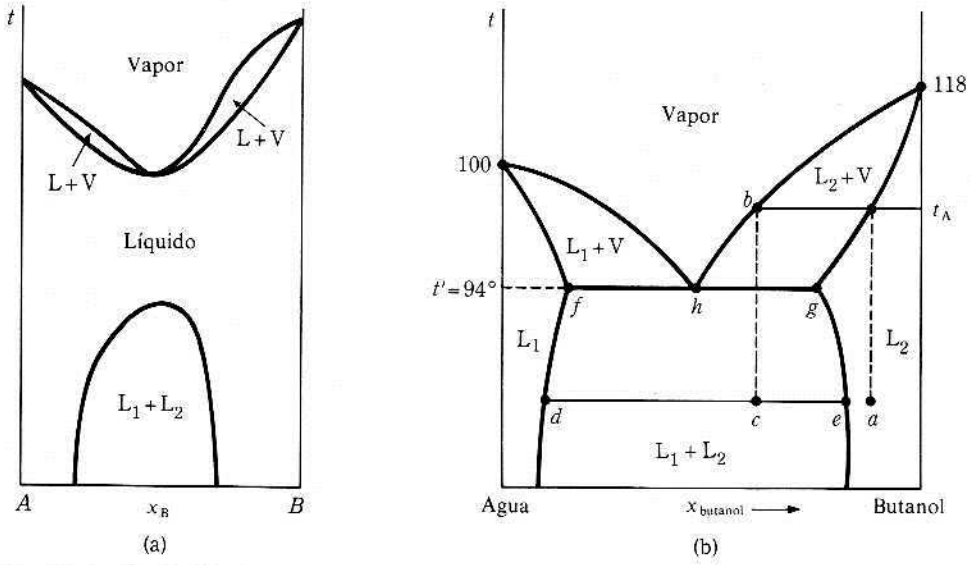


Fig. 15.4 Destilación de líquidos parcialmente miscibles.

dos capas líquidas con las composiciones d y e. Un comportamiento análogo presentan las mezclas con composiciones en la región L_1.

A medida que aumenta la temperatura del sistema de dos líquidos de composición global c, las composiciones de las soluciones conjugadas se desplazan ligeramente. El sistema es univariante, $F' = 3 - P = 1$ en esta región. A la temperatura t', las soluciones conjugadas tienen las composiciones f y g, y aparece vapor de composición h. Hay tres fases, los líquidos f y g, y vapor h. Entonces, $F' = 0$ y el sistema es invariante. Mientras perduren estas tres fases, sus composiciones y la temperatura permanecen constantes. Por ejemplo, el flujo de calor hacia el sistema no cambia la temperatura, sino que simplemente produce más vapor a expensas de las dos soluciones. El vapor, h, que se forma es más rico en agua que la composición original c; por tanto, la capa rica en agua es de evaporación preferente. Después de desaparecer la capa rica en agua, la temperatura aumenta y la composición del vapor cambia a lo largo de la curva hb. La última fase líquida, con composición a, desaparece en t_A.

Si se calienta un sistema de dos fases en el intervalo de composición entre f y h, entonces en t' se encuentran presentes los líquidos f y g, y aparece vapor h. El sistema es invariante en t'. Como el vapor es más rico en butanol que la composición global original, la capa rica en butanol se evapora con preferencia, dejando el líquido f y el vapor h. Al aumentar la temperatura, va disminuyendo el butanol en la fase líquida, hasta que al final sólo se encuentra vapor.

El punto h tiene la propiedad azeotrópica; un sistema de esta composición destila sin cambiar. No puede separarse en sus componentes mediante destilación.

La destilación de sustancias *inmiscibles* es más fácil de analizar desde otro punto de vista. Consideremos dos líquidos inmiscibles en equilibrio con vapor a una temperatura específica (Fig. 15.5). La barrera sólo mantiene separados los líquidos que, como son inmiscibles, la eliminación de la barrera no cambiaría la situación. La presión total de vapor es la suma de las presiones de vapor de los líquidos puros; $p = p_A^\circ + p_B^\circ$. Las fracciones mol y_A e y_B en el vapor son

$$y_A = \frac{p_A^\circ}{p} \qquad y_B = \frac{p_B^\circ}{p}.$$

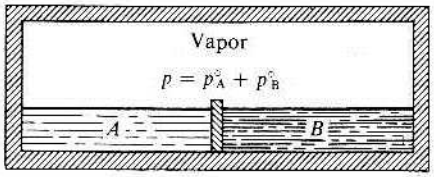


Fig. 15.5 Líquidos inmiscibles en equilibrio con vapor.

Si n_A y n_B son los números de moles de A y B en el vapor, entonces

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{y_A}{y_B} = \frac{p^\circ_A/p}{p^\circ_B/p} = \frac{p^\circ_A}{p^\circ_B}.$$

Las masas de A y B son $w_A = n_A M_A$ y $w_B = n_B M_B$, de modo que

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{M_A p^\circ_A}{M_B p_B}, \tag{15.3}$$

que relaciona las masas relativas de las dos sustancias presentes con sus masas molares y las presiones de vapor. Si este vapor se condensara, la ecuación (15.3) expresaría las masas relativas de A y B en el condensado. Supongamos que escogemos el sistema anilina(A)-agua(B) a 98,4 °C. La presión de vapor de la anilina a esta temperatura es de unos 42 mmHg, mientras que la del agua es de unos 718 mmHg. La presión de vapor total es 718 + 42 = 760 mmHg, así que esta mezcla ebulle a 98,4 °C a 1 atm de presión. La masa de la anilina que destila por cada 100 g de agua es

$$w_A = 100\text{ g}\,\frac{(94\text{ g/mol})(42\text{ mmHg})}{(18\text{ g/mol})(718\text{ mmHg})} \approx 31\text{ g}.$$

La ecuación (15.3) puede aplicarse a la destilación de líquidos por arrastre de vapor. Algunos líquidos que se descomponen si se destilan por métodos ordinarios pueden destilarse por arrastre de vapor si tienen la volatilidad adecuada cerca de la temperatura de ebullición del agua. En el laboratorio, se hace pasar vapor a través del líquido que se destila. Como la presión de vapor es mayor que la de cualquier componente, se deduce que la temperatura de ebullición está por debajo de las temperaturas de ebullición de ambos líquidos. Además, la temperatura de ebullición es una temperatura invariante, mientras estén presentes las dos fases líquidas y el vapor.

Si se conoce la presión de vapor de la sustancia en el intervalo de temperaturas cercanas a los 100 °C, la medición de la temperatura a la cual se produce la destilación por arrastre de vapor y la relación de masa en el destilado, por la ecuación (15.3), puede hallarse el valor de la masa molar de la sustancia.

15.3 EQUILIBRIO SOLIDO-LIQUIDO. EL DIAGRAMA EUTECTICO SIMPLE

Si una solución líquida de dos sustancias A y B se enfría a temperaturas suficientemente bajas, aparecerá un sólido. Esta temperatura es el punto de congelación de la solución y depende de la composición. En el análisis de la disminución de la temperatura de congelación (Sec. 13.6) obtuvimos la ecuación

$$\ln x_A = -\frac{\Delta H_{\text{fus, A}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0A}}\right), \tag{15.4}$$

suponiendo que el sólido A puro está en equilibrio con una solución líquida ideal. La ecuación (15.4) relaciona la temperatura de congelación de la solución con la fracción mol de *A* en la solución, x_A. En la figura 15.6(a) se muestra un diagrama de esta función. Los puntos sobre la curva representan estados líquidos del sistema, los situados debajo de la curva representan estados en los cuales coexisten A puro en equilibrio con la solución. La curva se denomina curva del *líquido*.

Un punto como *a* representa la solución de composición *b* en equilibrio con el sólido de composición *c*, esto es, A puro. Según la regla de la palanca, la relación del número de moles de solución con el número de moles del sólido A es igual a la relación entre los segmentos de la línea de enlace $\overline{ac}/\overline{ab}$. A menor temperatura, mayor es la cantidad relativa de sólido para una composición global particular.

Esta curva no puede representar la situación en todo el intervalo de composición. En la medida en que $x_B \to 1$, es de esperar la congelación del sólido B por encima de las temperaturas indicadas por la curva en esta región. Si la solución es ideal, la misma ley es válida para la sustancia B:

$$\ln x_B = -\frac{\Delta H_{\text{fus,B}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0B}}\right), \tag{15.5}$$

donde T es la temperatura de congelación de B en la solución. Esta curva aparece en la figura 15.6(b) junto con la curva para A (Fig. 15.6a). Las curvas se intersecan a una temperatura T_e, la temperatura *eutéctica*. La composición x_e es la composición eutéctica. La línea *GE* es la curva de la temperatura de congelación en función de la composición de B. Los puntos como *a* debajo de esta curva representan estados en los cuales el sólido B puro está en equilibrio con la solución de composición *b*. Un punto sobre *EF* representa sólido B puro en equilibrio con la solución de composición x_e. Sin embargo, un punto sobre *DE* representa sólido A puro en equilibrio con la solución de composición x_e. *Por tanto, la solución con composición eutéctica x_e está en equilibrio con el sólido A puro y con el sólido B puro.* Si están presentes tres fases, $F' = 3 - P = 3 - 3 = 0$, el sistema es invariante a esa temperatura. Si fluye calor del sistema, la temperatura no varía hasta desaparecer una

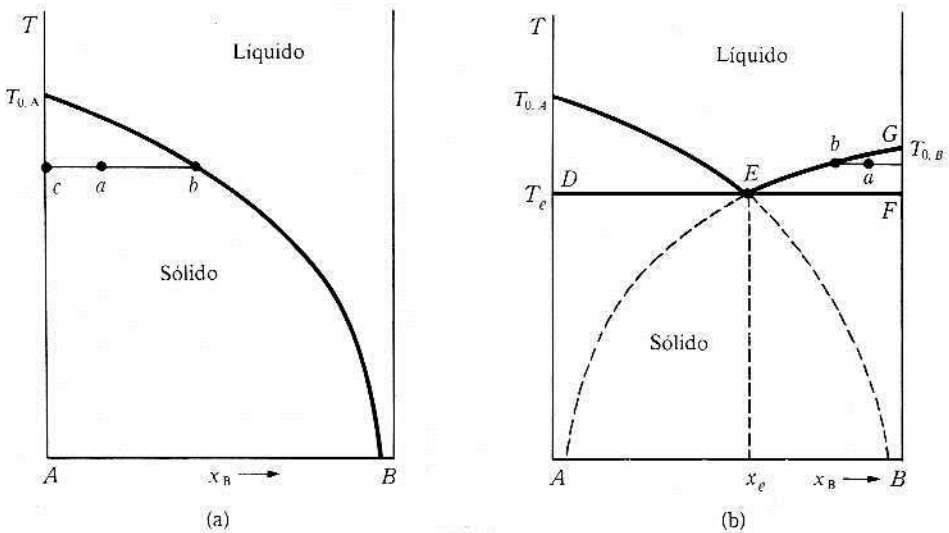


Fig. 15.6 Equilibrio sólido-líquido en un sistema de dos componentes.

fase; por tanto, las cantidades relativas de las tres fases cambian en la medida en que fluye calor. La cantidad de líquido disminuye en tanto que aumentan las dos fases sólidas presentes. Los puntos bajo la línea *DEF* representan los estados del sistema en los cuales están presentes sólo los dos sólidos, dos fases, A y B puros.

15.3.1 Sistema plomo-antimonio

El sistema plomo-antimonio tiene el tipo de diagrama de fase eutéctico simple (Fig. 15.7). Las regiones están marcadas; L significa líquido, Sb o Pb significa antimonio sólido puro o plomo sólido puro. La temperatura eutéctica es 246 °C, la composición eutéctica es el 87% en masa de plomo. En el sistema plomo-antimonio, los valores de t_e y x_e, calculados a partir de las ecuaciones (15.4) y (15.5), concuerdan de manera satisfactoria con los valores experimentales. Esto significa que el líquido se comporta casi como una solución ideal.

Consideremos el comportamiento isotérmico del sistema a 300 °C, la línea horizontal, *abcdfg*. El punto *a* representa antimonio sólido puro a 300 °C. Supongamos que se añade suficiente plomo sólido para llevar la composición al punto *b*. Este punto *b* está situado en la región Sb + L, por tanto, el antimonio sólido coexiste con el líquido de composición *c*. Todo el plomo añadido se funde y el plomo fundido disuelve suficiente antimonio sólido para llevar el líquido a la composición *c*. La regla de la palanca muestra que la cantidad relativa de líquido presente en *b* es bastante pequeña, por lo cual el líquido puede no ser visible, aun cuando está presente en el equilibrio. Si añadimos más plomo, continúa fundiéndose y disuelve más antimonio sólido para formar la solución *c*, al tiempo que el estado se desplaza de *b* a *c*. Cuando el estado llega a *c*, se ha añadido suficiente plomo para disolver todo el antimonio inicialmente presente, formándose la solución saturada de antimonio en plomo. La adición de más plomo no hace más que diluir la solución a medida que el punto de estado se desplaza en la región líquida de *c* a *d*. En *d*, la solución se satura con plomo; una mayor adición de plomo no produce ningún cambio. Mientras tanto, el estado se ha desplazado a *f*. Si hubiésemos llegado a *f* empezando con plomo puro desde *g* y añadiendo antimonio, todo el antimonio se habría fundido a 330 °C por debajo de su temperatura de fusión y habría disuelto suficiente plomo para formar la solución *d*.

Una *isopleta* es una línea de composición constante como la *hijk* de la figura 15.7. En *h*, el sistema es totalmente líquido. Al enfriarse aparece antimonio sólido en *i* y al

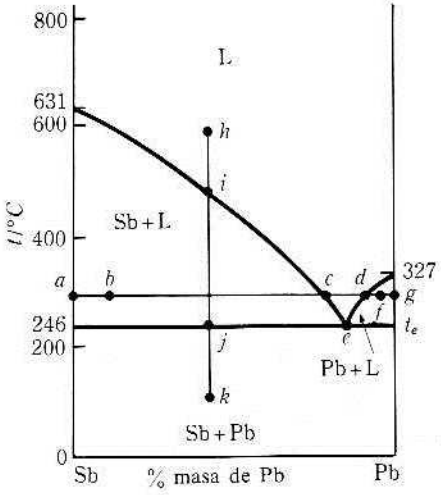


Fig. 15.7 Sistema plomo-antimonio.

cristalizar el antimonio, el líquido saturado se hace más rico en plomo y la composición del líquido se desplaza a lo largo de la curva *ice*. En *j*, la solución tiene la composición eutéctica *e* y también está saturada respecto al plomo, por lo que éste empieza a precipitarse. La temperatura permanece constante, aunque fluya calor, dado que en esta condición el sistema es invariante. La cantidad de líquido disminuye y aumenta la cantidad de antimonio y plomo sólidos. Finalmente, el líquido solidifica y la temperatura de los sólidos mezclados disminuye a lo largo de la línea *jk*. Si el proceso se realiza a la inversa, calentando una mezcla de los dos sólidos a partir de *k*, el estado se desplaza de *k* a *j*. En *j* se forma líquido con la composición *e*. Obsérvese que el líquido formado tiene una composición diferente con relación a la mezcla sólida. El sistema es invariante, la temperatura permanece a 246 °C hasta que se funde todo el plomo. Como el líquido era más rico en plomo que la mezcla original, el plomo se funde totalmente dejando un residuo de antimonio sólido. Después de fundirse el plomo, la temperatura aumenta y el antimonio que se funde desplaza la composición del líquido desde *e* hasta *i*. En *i* se funde el último vestigio de antimonio y el sistema se homogeneíza encima de *i*.

El eutéctico (en griego: "facil de fundir") toma su nombre del hecho de que la composición eutéctica tiene la temperatura mínima de fusión. La mezcla eutéctica funde exactamente a t_e para formar un líquido de la misma composición, mientras que otras mezclas funden en un intervalo de temperatura. Debido a su temperatura exacta de fusión, se pensó en un principio que la mezcla eutéctica era un compuesto. En sistemas acuosos, este "compuesto" se denominó criohidrato, y al punto eutéctico se le llamó punto criohídrico. El examen microscópico de gran aumento descubre su carácter heterogéneo; es una mezcla, no un compuesto. En sistemas de aleaciones, tal como el de antimonio y plomo, el eutéctico es a menudo un granulado finísimo; sin embargo, al microscopio pueden identificarse los cristales separados de plomo y antimonio.

15.3.2 Análisis térmico

La forma de las curvas de los puntos de congelación puede determinarse experimentalmente por medio del *análisis térmico*. En este método, una mezcla de composición conocida se calienta a una temperatura suficientemente alta para homogeneizarla y a continuación se enfría a una rapidez regulada. La temperatura se representa gráficamente en función del tiempo. En la figura 15.8 se muestra un esquema de las curvas obtenidas para varias

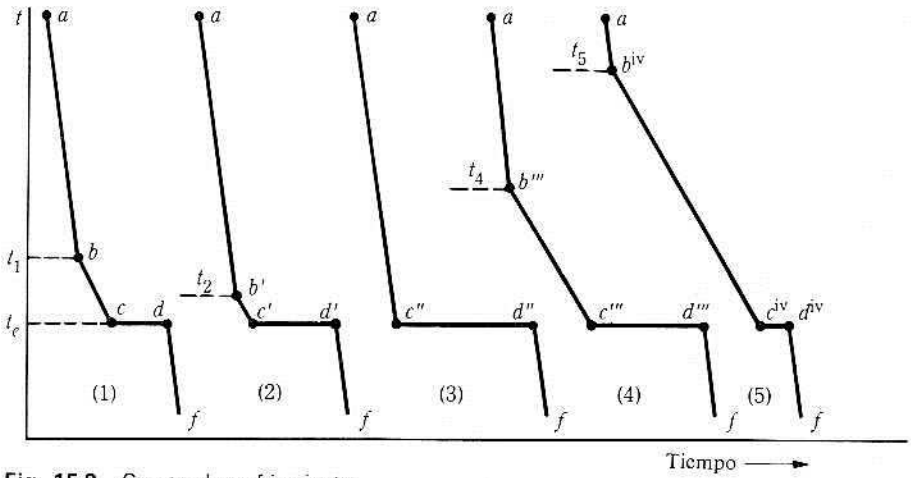


Fig. 15.8 Curvas de enfriamiento.

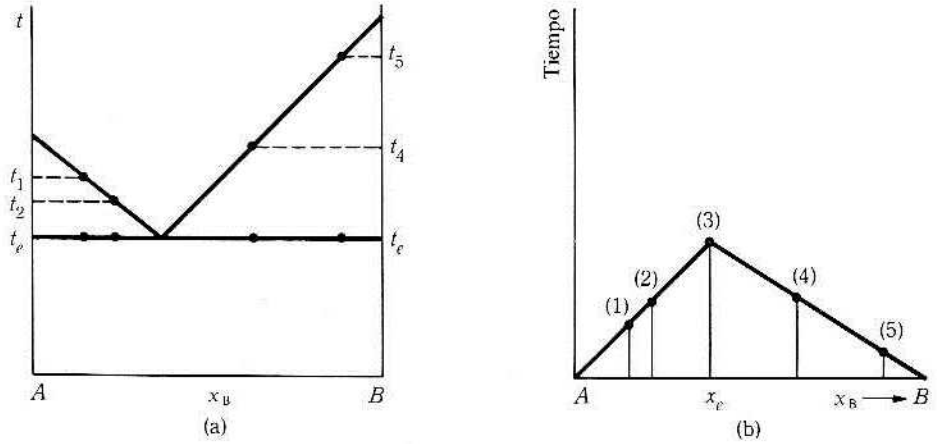


Figura 15.9

composiciones de un sistema A-B. En la primera curva, el líquido homogéneo se enfría a lo largo de la curva *ab*; en *b* se forman los primeros cristales del componente A. Esto libera el calor latente de fusión: disminuye la rapidez de enfriamiento y en *b* aparece una variación súbita en la curva. La temperatura t_1 es un punto en la curva del líquido para esta composición. El enfriamiento continúa a lo largo de *bc*; en *c*, el líquido tiene la composición eutéctica y aparece el sólido B. Como el sistema es invariante, la temperatura permanece constante a la temperatura eutéctica hasta que todo el líquido solidifica en *d*. La meseta horizontal *cd* se conoce como *alto eutéctico*. Después de la solidificación, los dos sólidos se enfrían rápidamente a lo largo de la curva *df*. La segunda curva es para un líquido algo más rico en B; la interpretación es la misma; sin embargo, el alto eutéctico es más largo, t_2 es el punto en la curva del líquido. La tercera curva ilustra el enfriamiento de la mezcla eutéctica; el alto eutéctico alcanza su máxima longitud. Las curvas cuarta y quinta ilustran composiciones para el lado de la temperatura eutéctica abundante en B. Los puntos t_4 y t_5 corresponden a la curva del líquido. La longitud del alto eutéctico disminuye a medida que la composición se aleja de la composición eutéctica. Las temperaturas t_1, t_2, t_4, t_5 y t_e están representadas en función de la composición en la figura 15.9(a). La composición eutéctica puede determinarse en la intersección de las dos curvas de solubilidad si tomamos puntos suficientes; en otro caso, la longitud (en tiempo) del alto eutéctico se representa en función de la composición (Fig. 15.9b). La intersección de las dos curvas establece el valor máximo del alto eutéctico y, por tanto, la composición eutéctica.

*15.3.3 Otros sistemas eutécticos simples

Muchos sistemas binarios, tanto ideales como no ideales, tienen diagramas de fases del tipo eutéctico simple. El diagrama de fases para agua-sal es un diagrama eutéctico simple si la sal no forma un hidrato estable. El diagrama para H_2O-NaCl se indica en la figura 15.10. La curva *ae* es la curva de temperaturas de congelación del agua, mientras que *ef* es la curva de solubilidad o de temperaturas de congelación del cloruro de sodio.

La invariancia del sistema en la temperatura eutéctica permite el empleo de mezclas eutécticas como baños de temperatura constante. Supongamos que se mezcla cloruro de sodio con hielo a 0 °C en un recipiente evacuado. El valor de la composición se desplaza de 0 % de NaCl a algún valor positivo. Sin embargo, a esta composición la temperatura

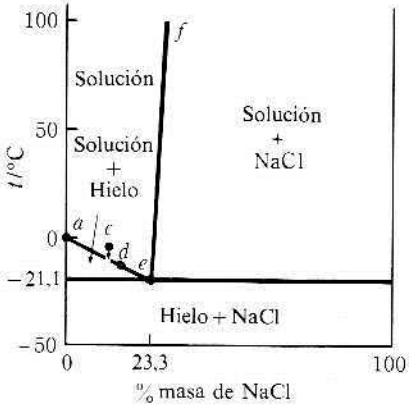


Fig. 15.10 Temperaturas de congelación en el sistema H_2O-NaCl.

de congelación del hielo está por debajo de 0 °C, por lo cual funde un poco de hielo. Como el sistema está en un recipiente aislado, la fusión del hielo reduce la temperatura de la mezcla. Si se añadió suficiente NaCl, la temperatura descenderá a la eutéctica −21,1 °C. A la temperatura eutéctica, coexisten en equilibrio hielo, sal sólida y la solución saturada. La temperatura permanece a la temperatura eutéctica hasta que el resto del hielo se funde por el calor que se filtra lentamente al interior del recipiente.

La acción de la sal de roca o cloruro de calcio en la fusión del hielo en las aceras y calles, puede interpretarse por este diagrama de fases. Supóngase que añadimos suficiente sal sólida al hielo a −5 °C para desplazar el punto de estado del sistema hasta *c* (Fig. 15.10). En *c*, la solución es estable, el hielo se fundiría totalmente si el sistema fuera isotérmico. Si el sistema fuera adiabático, la temperatura descendería hasta alcanzar el punto de estado *d*. En la tabla 15.1 se dan las temperaturas eutécticas de algunos sistemas hielo-sal.

Tabla 15.1

Sal	Temperatura eutéctica °C	Porcentaje en masa de la sal anhidra en el eutéctico
Cloruro de sodio	−21,1	23,3
Bromuro de sodio	−28,0	40,3
Sulfato de sodio	−1,1	3,84
Cloruro de potasio	−10,7	19,7
Cloruro de amonio	−15,4	19,7

Publicada con permiso de A. Findlay, A. N. Campbell, N. O. Smith, *The Phase Rule and Its Applications*, 9.ª ed. Dover Publications, Inc., Nueva York, 1951, pág. 141.

15.4 DIAGRAMA DE TEMPERATURA DE CONGELACION CON FORMACION DE COMPUESTO

Si dos sustancias forman uno o más compuestos, el diagrama de temperaturas de congelación tiene a menudo la apariencia de dos o más diagramas eutécticos simples yuxtapuestos. La figura 15.11 es el diagrama de temperaturas de congelación-composición para el

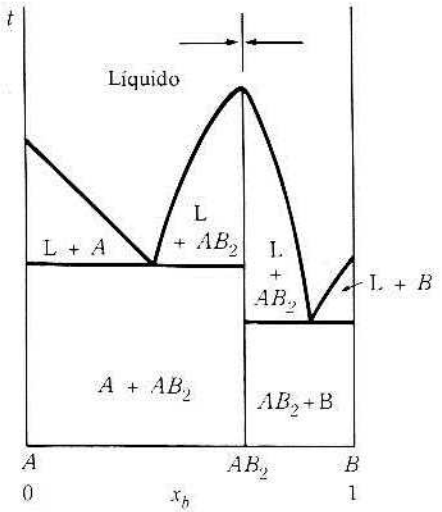


Fig. 15.11 Formación de compuesto.

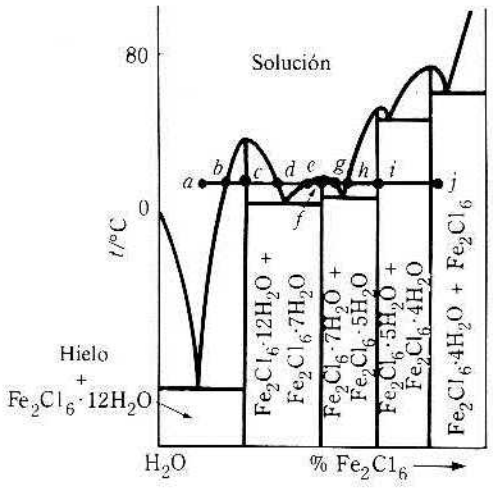


Fig. 15.12 Temperaturas de congelación en el sistema H_2O-Fe_2Cl_6 (esquemático).

sistema en el cual se forma un compuesto, AB_2. Podemos considerar este diagrama como dos diagramas eutécticos simples unidos en la posición que indican las flechas en la figura 15.11. Si el punto de estado se encuentra a la derecha de las flechas, la interpretación se basa en el diagrama eutéctico simple para el sistema AB_2-B, si está a la izquierda de las flechas, analizamos el sistema A-AB_2. En el diagrama compuesto existen dos eutécticos: uno del líquido A-AB_2 y el otro del líquido AB_2-B. La temperatura de fusión del compuesto es un máximo en la curva. Un máximo en la curva de temperatura de fusión-composición casi siempre indica formación de compuesto. Sólo se conocen algunos sistemas en los cuales el máximo se presenta por otras razones. El primer sólido depositado al enfriarse una mezcla fundida de cualquier composición entre las dos composiciones eutécticas es el compuesto sólido.

Es posible que se forme más de un compuesto entre las dos sustancias; éste es a menudo el caso con las sales y el agua. La sal forma varios hidratos. Un caso extremo de este comportamiento lo presenta el sistema cloruro férrico-agua (Fig. 15.12). Este diagrama podría dividirse en cinco diagramas eutécticos simples.

15.5 COMPUESTOS CON TEMPERATURAS DE FUSION INCONGRUENTES

En el sistema de la figura 15.11, el compuesto tiene una temperatura de fusión mayor que la de cualquier componente. En esta situación, el diagrama tiene siempre la forma indicada en la figura 15.11, donde aparecen dos eutécticos. Sin embargo, si la temperatura de fusión del compuesto está por debajo de la de fusión de uno de los constituyentes, surgen dos posibilidades. La primera se ilustra en la figura 15.12; cada parte del diagrama es un diagrama eutéctico simple, al igual que en el más sencillo de la figura 15.11. La segunda posibilidad está ilustrada por el sistema de aleación potasio-sodio representado esquemáticamente en la figura 15.13. En este sistema, la curva de solubilidad del sodio no desciende con suficiente rapidez para intersecarse con la otra curva entre la composición de Na_2K y Na puro. En vez de esto, se desvía a la izquierda de la composición Na_2K y se interseca con la otra curva de solubilidad en el punto *c*, punto *peritéctico*. Para el sistema Na-K, es a 7 °C.

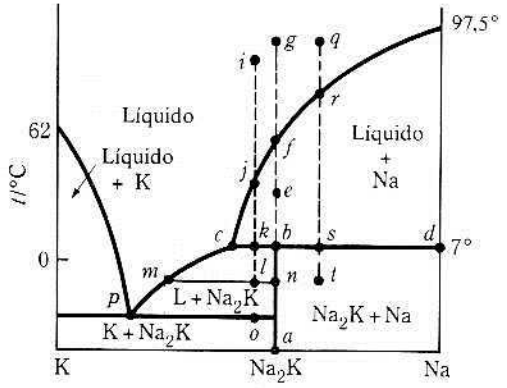


Fig. 15.13 Compuesto con temperatura de fusión incongruente.

Primero examinamos el comportamiento del compuesto sólido puro. Si se aumenta la temperatura, el punto de estado se desplaza a lo largo de la línea *ab*. En *b* se forma el líquido con composición *c*. Como este líquido es más rico en potasio que el compuesto original, algo de sodio sólido permanece sin fundirse. Así, en la fusión, el compuesto experimenta la reacción

$$Na_2K(s) \rightarrow Na(s) + c(l).$$

Esta es una *reacción peritéctica* o una *reacción de fase*. Se dice que el compuesto funde *incongruentemente*, ya que la mezcla fundida difiere en composición del compuesto. (Los compuestos ilustrados en las Figs. 15.11 y 15.12 funden *congruentemente*, sin cambio en la composición.) Como hay tres fases presentes, Na_2K sólido, sodio sólido y líquido, el sistema es invariante; conforme se suministra calor al sistema, la temperatura permanece constante hasta que funde totalmente el compuesto sólido. Luego aumenta la temperatura, el punto de estado se desplaza a lo largo de la línea *bef* y el sistema consta ahora de sodio sólido y líquido. En *f* se funde el último vestigio de sodio, y por encima de *f* el sistema consta de una fase líquida. Enfriando la composición *g*, estos cambios se producen a la inversa. En *f* aparece sodio sólido, la composición del líquido se desplaza a lo largo de *fc*. En *b* coexisten líquido de composición *c* con sodio sólido y Na_2K sólido. Tiene lugar el inverso de la reacción de fase hasta que el líquido y el sodio sólido se consumen simultáneamente, sólo queda Na_2K y el estado se desplaza a lo largo de *ba*.

Si se enfría un sistema de composición *i*, se forman en *j* cristales primarios de sodio. La composición del líquido se desplaza a lo largo de *jc* a medida que se cristaliza más sodio. En *k* se forma Na_2K sólido, debido a la reacción peritéctica.

$$c(l) + Na(s) \rightarrow Na_2K(s).$$

La cantidad de sodio en la composición *i* es insuficiente para convertir totalmente el líquido *c* en compuesto; por tanto, los cristales primarios de sodio se consumen completamente. Después de consumirse el sodio, desciende la temperatura, cristaliza Na_2K y la composición del líquido se desplaza a lo largo de *cm*; en *l*, la línea de unión muestra que Na_2K, *n*, coexiste con líquido *m*. Cuando la temperatura alcanza el estado *o*, empieza a cristalizar potasio puro, el líquido tiene la composición eutéctica *p* y el sistema es invariante hasta la desaparición de la fase líquida, dejando una mezcla de potasio sólido y de Na_2K sólido.

Si se enfría líquido de composición *q*, se forman cristales de sodio en *r*, si se sigue enfriando, cristaliza más sodio y la composición del líquido se desplaza a lo largo de *rc*. En

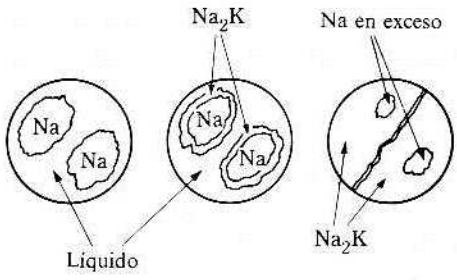


Fig. 15.14 Cristalización peritéctica con Na en exceso.

s se forma más Na_2K sólido debido a la reacción peritéctica. El líquido se consume totalmente y el punto de estado desciende a *t*; el sistema es ahora una mezcla de sólidos, Na_2K y sodio. Debido a que el compuesto se forma por la reacción del líquido con los primeros cristales de sodio, la estructura de la mezcla sólida es poco común. En la figura 15.14 están esquematizadas las etapas de la reacción. La mezcla final tiene un número primario constituido por cristales de sodio dentro de una capa del compuesto. Como la reacción de fase se produce entre el primer cristal que está protegido del líquido por una capa de compuesto, es difícil establecer el equilibrio en un sistema de tal naturaleza, a menos que los experimentos se prolonguen para garantizar la difusión a través de la capa del compuesto de uno u otro reactivo. Un detalle interesante de este sistema particular es el amplio intervalo de composición en el que a temperatura ambiente permanecen en estado líquido las aleaciones de sodio y potasio.

*15.5.1 Sistema sulfato de sodio-agua

El sistema sulfato de sodio-agua (Fig. 15.15a) forma un compuesto de fusión incongruente, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. La línea *eb* es la curva de solubilidad para el decahidrato, mientras que la línea *ba* es la de la sal anhidra. La figura muestra que la solubilidad del decahidrato aumenta con la temperatura mientras que la de la sal anhidra disminuye. La temperatura peritéctica está en *b*. Tres fases coexisten sobre la línea *bc*: Na_2SO_4, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ y solución saturada; el sistema es invariante y la temperatura peritéctica, 32,383 °C, es fija. Esta temperatura se emplea a menudo como punto de calibración para termómetros. Si se

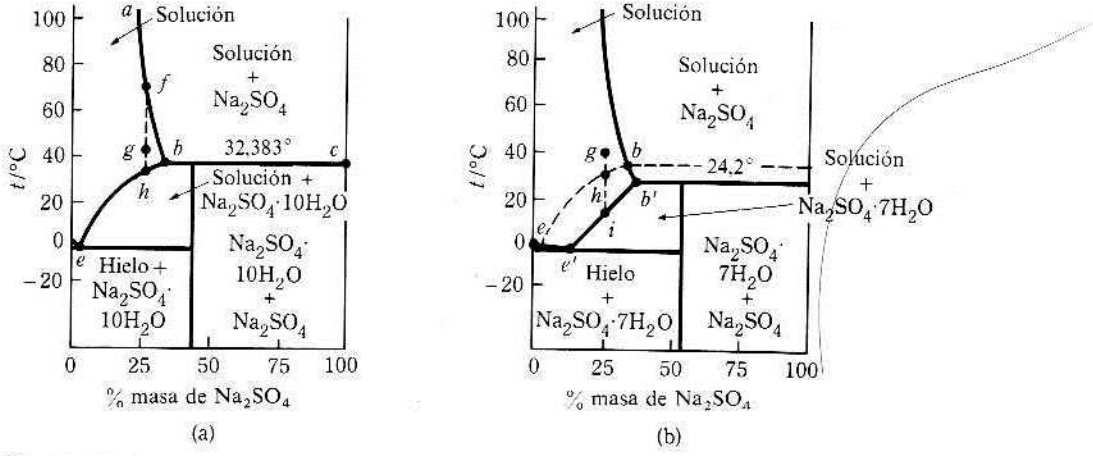


Fig. 15.15 Sistema sulfato de sodio-agua.

añade un poco de agua al Na_2SO_4 anhidro en un recipiente evacuado a temperatura ambiente, la sal y el agua reaccionan para formar el decahidrato. Esta reacción es exotérmica, de modo que la temperatura del sistema se eleva a 32,383 °C y permanece constante mientras las tres fases estén presentes.

Si se calienta una solución no saturada de composición *g*, cristalizará sal anhidra en *f*; si se enfría, el decahidrato cristalizará en *h*. Es posible sobreenfriar la solución a una temperatura por debajo de *h*, con lo cual el heptahidrato cristalizará en *i* (Fig. 15.15b). La curva *e'b'* es la curva de solubilidad para el heptahidrato, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$. La temperatura peritéctica para la solución saturada-sal anhidra-heptahidrato es 24,2 °C. En la figura 15.15(b), las líneas discontinuas son las curvas para el decahidrato. La curva de solubilidad para el heptahidrato está situada en su mayor parte en la región de estabilidad de la solución saturada decahidrato-sólido. Por tanto, el equilibrio entre el heptahidrato sólido y su solución saturada es metaestable. En tal estado, el sistema puede precipitar espontáneamente el decahidrato menos soluble.

*15.6 MISCIBILIDAD EN EL ESTADO SOLIDO

En los sistemas descritos hemos hablado únicamente de sólidos puros. Muchos sólidos están en condiciones de disolver otros materiales para formar *soluciones sólidas*. El cobre y el níquel, por ejemplo, son solubles entre sí en todas las proporciones en el estado sólido. En la figura 15.16 se muestra el diagrama de fases para el sistema cobre-níquel.

La curva superior de la figura 15.16 es la curva del líquido y la inferior, la del sólido. Si un sistema representado por el punto *a* se enfría hasta *b*, se forma una solución sólida de composición *c*. En el punto *d*, el sistema es líquido de composición *b'*, en equilibrio con solución sólida de composición *c'*. La interpretación del diagrama es análoga a la de los diagramas líquido-vapor de la sección 14.6. Al trabajar con un sistema de este tipo se presenta una dificultad experimental. Supongamos que el sistema se enfría muy rápido de *a* hasta *e*. Si se hace lo necesario para que el sistema permanezca en equilibrio, los últimos vestigios del líquido *b''* estarían en contacto con un sólido de composición uniforme *e*. Sin embargo, en un enfriamiento repentino no hay tiempo para que la composición del sólido adquiera uniformidad. El primer cristal tendría la composición *c*, formándose capas con composiciones de *c* hasta *e* en el exterior del primer cristal. La composición promedio del

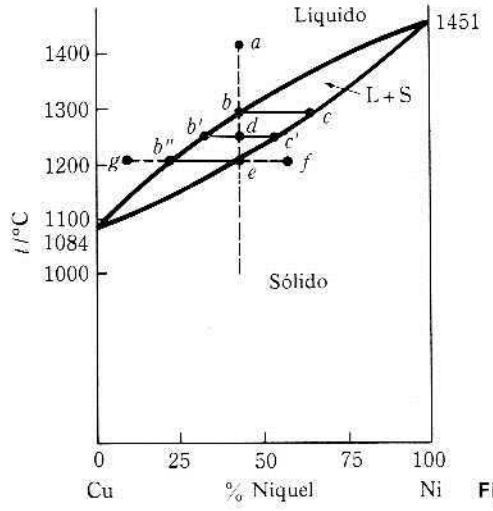


Fig. 15.16 Sistema cobre-níquel.

sólido que cristalizó está, quizás, en el punto *f*. El sólido es más rico en níquel de lo que debía ser y está situado a la derecha de *e*. Por tanto, el líquido es más rico en cobre de lo que debía ser y su temperatura de composición se sitúa quizás en *g*. En consecuencia, a esta temperatura existe algo de líquido y se requiere un enfriamiento posterior para que el sistema se solidifique totalmente. Esta dificultad crea un problema experimental difícil. El sistema debe enfriarse con extremada lentitud para dar tiempo a que el sólido ajuste su composición a un valor uniforme a cada temperatura. En el análisis de estos diagramas suponemos que se ha alcanzado el equilibrio descartando la dificultad experimental que esto implica.

Se conocen sistemas binarios que forman soluciones sólidas en todo el intervalo de composición y que presentan un máximo o un mínimo en la temperatura de fusión. Las curvas líquido-sólido tienen una apariencia análoga a las de líquido-vapor en los sistemas que forman azeotropos. La mezcla de composición correspondiente al máximo o al mínimo de la curva, funde de pronto y parece una sustancia pura, como un azeotropo que hierve a una temperatura definida y destila sin cambiar. Las mezclas con un máximo en la curva de temperatura de fusión son relativamente escasas.

*15.7 AUMENTO DE LA TEMPERATURA DE SOLIDIFICACION

En la sección 13.6 mostramos que la adición de una sustancia extraña disminuye la temperatura de fusión de un sólido puro. La figura 15.16 ilustra un sistema en el cual la temperatura de fusión de un componente, cobre, ha *aumentado* por la adición de una sustancia extraña. Este aumento de la temperatura de fusión puede producirse únicamente si el sólido en equilibrio con el líquido no es puro, sino una solución sólida.

Supongamos que la solución sólida es una *solución sólida ideal*, definida, al igual que las soluciones gaseosas y líquidas ideales, requiriendo que para cada componente, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$, donde μ_i° es el potencial químico del sólido puro y x_i su fracción mol en la solución sólida. La condición de equilibrio para la solución sólida en equilibrio con la solución líquida para uno de los componentes es $\mu_1(s) = \mu_1(l)$. Suponiendo que ambas soluciones son ideales, obtenemos

$$\mu_1^\circ(s) + RT \ln x_1(s) = \mu_1^\circ(l) + RT \ln x_1(l). \tag{15.6}$$

Supongamos que $\Delta G_1^\circ = \mu_1^\circ(l) - \mu_1^\circ(s)$, la energía de Gibbs de fusión del componente puro a temperatura T. Entonces, la ecuación (15.6) resulta

$$\ln \left(\frac{x_1(l)}{x_1(s)} \right) = -\frac{\Delta G_1^\circ}{RT}. \tag{15.7}$$

Como $\Delta G_1^\circ = \Delta H_1^\circ - T\Delta S_1^\circ$ y a la temperatura de fusión, T_{01}, de la sustancia pura, $\Delta S_1^\circ = \Delta H_1^\circ / T_{01}$, la ecuación será

$$\ln \left(\frac{x_1(l)}{x_1(s)} \right) = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{01}} \right).$$

Resolviendo esta ecuación para T, obtenemos

$$T = T_{01} \left\{ \frac{\Delta H^\circ}{\Delta H^\circ + RT_{01} \ln [x_1(s)/x_1(l)]} \right\}. \tag{15.8}$$

Si estuviera presente el sólido *puro*, entonces $x_1(s) = 1$ y, en este caso, el segundo término del denominador de la ecuación (15.8) sería positivo, de modo que la fracción entre corchetes sería menor que la unidad. La temperatura de solidificación T es, por tanto, menor que T_{01}. Si una solución sólida está presente en equilibrio, entonces si $x_1(s) < x_1(l)$, el segundo término del denominador será negativo, la fracción entre corchetes será mayor que la unidad y la temperatura de fusión será mayor que T_{01}.

La figura 15.16 muestra que la fracción mol del cobre en la solución sólida $x_{Cu}(s)$ siempre es menor que la fracción mol del cobre en la solución líquida $x_{Cu}(l)$. En consecuencia, la temperatura de fusión del cobre aumenta. Para el segundo componente puede escribirse un conjunto análogo de ecuaciones, del cual podemos concluir que la temperatura de fusión del níquel disminuye. En el argumento hemos supuesto que ΔH° y ΔS° no varían con la temperatura, pero esto no es correcto, aunque no afecta la conclusión general.

*15.8 MISCIBILIDAD PARCIAL EN EL ESTADO SOLIDO

Es común encontrar que dos sustancias en estado sólido no son ni completamente miscibles ni inmiscibles, sino que cada sustancia tiene una solubilidad limitada en la otra. Para este caso, el diagrama de fases más común se indica en la figura 15.17. Los puntos de la región α describen soluciones sólidas de B en A, en tanto que los de la región β son soluciones sólidas de A en B. Los puntos de la región $\alpha + \beta$ describen estados en los cuales las dos soluciones sólidas saturadas, *dos fases*, α y β, coexisten en equilibrio. Al enfriar un sistema descrito por a, entonces en el punto b aparecen cristales de la solución sólida de composición c. A medida que disminuye la temperatura, se desplazan las composiciones del sólido y el líquido, y en d están en equilibrio las composiciones f y g. En h, el líquido tiene la composición eutéctica e, aparece el sólido β, coexisten α, β y el líquido, y el sistema es invariante. Al enfriarse hasta i, coexisten dos soluciones sólidas: α de composición j y β de composición k.

Un tipo diferente de sistema en que aparecen soluciones sólidas se muestra en la figura 15.18. Este sistema tiene un punto de transición en vez de un punto eutéctico. Cualquier punto sobre la línea *abc* describe un sistema invariante en el que coexisten α, β y fundido de composición c. La temperatura de *abc* es la temperatura de transición. Si el punto está situado entre a y b, el enfriamiento produciría la desaparición de la mezcla, permaneciendo $\alpha + \beta$. Si el punto está entre b y c, el enfriamiento produciría primero la

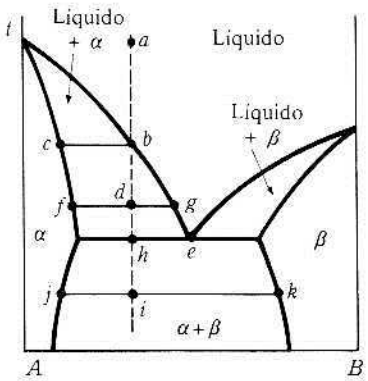


Fig. 15.17 Miscibilidad parcial en el estado sólido.

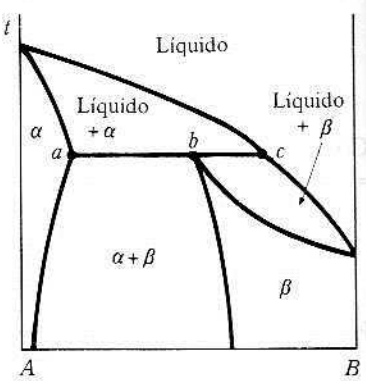


Fig. 15.18 Sistema con temperatura de transición.

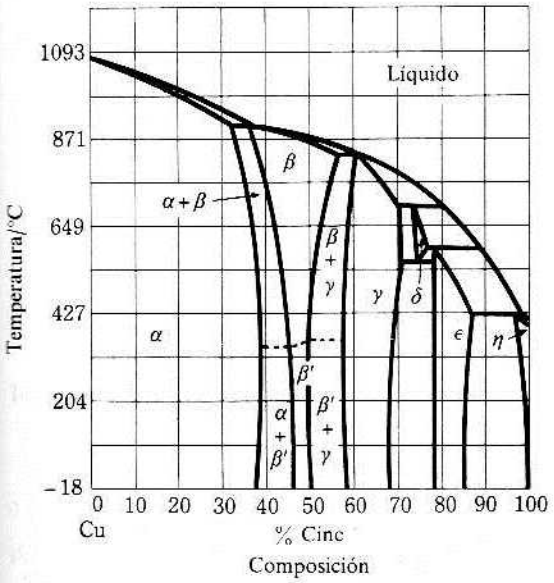


Fig. 15.19 Diagrama del bronce. (De A. G. Guy, *Physical Metallurgy for Engineers*. Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Massachusetts, 1962.)

desaparición de α, permaneciendo β + L. Un mayor enfriamiento ocasionaría la desaparición del líquido y sólo quedaría β. Si aumenta la temperatura, cualquier punto sobre *abc* se desplaza hacia α + L, y β desaparece.

Un ejemplo interesante de un sistema en el que se presentan muchas soluciones sólidas es el diagrama Cu-Zn (diagrama del bronce) de la figura 15.19. Los símbolos α, β, γ, δ, ε, η se refieren a soluciones sólidas homogéneas, mientras que $\alpha + \beta$ y $\beta + \gamma$ indican regiones en las cuales coexisten dos soluciones sólidas. Obsérvese que en este diagrama existe toda una serie de temperaturas de transición, pero no de temperaturas eutécticas.

Es común que los diagramas de fases presenten varias características: soluciones sólidas, formación de compuestos, puntos eutécticos, puntos de transición, etc. Una vez que se han interpretado individualmente las características, la interpretación de diagramas complejos no es difícil.

*15.9 EQUILIBRIO GAS-SOLIDO. PRESION DE VAPOR DE SALES HIDRATADAS

Al describir el equilibrio entre sólidos y líquidos, supusimos de forma implícita que la presión en el sistema era lo suficientemente alta como para evitar la presencia de vapor. A presiones bajas, si uno o varios de los componentes del sistema es volátil, puede existir vapor en el equilibrio. Un ejemplo importante y común del equilibrio entre sólido y vapor es el que se presenta entre hidratos salinos y vapor de agua.

Examinemos la presión de vapor del sistema $CuSO_4$-H_2O, a una temperatura fija. La figura 15.20 representa esquemáticamente la presión de vapor como una función de la concentración de sulfato de cobre. A medida que añadimos $CuSO_4$ anhidro al agua líquida, la presión de vapor del sistema disminuye (ley de Raoult) a lo largo de la curva *ab*. En *b*, la solución está saturada respecto al pentahidrato, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. El sistema es invariante a lo largo de *bc*, ya que existen tres fases a temperatura constante (solución saturada, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sólido y vapor). La adición de $CuSO_4$ anhidro no cambia la presión, sino que transforma parte de la solución en pentahidrato. En *c*, toda el agua se ha combinado con

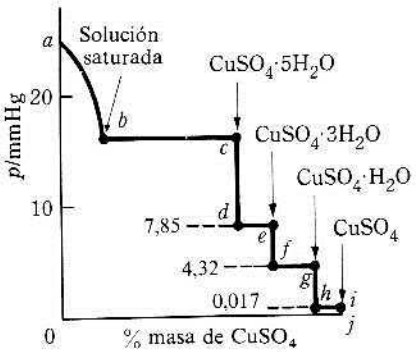


Fig. 15.20 Presión de vapor del $CuSO_4$-H_2O (25 °C).

$CuSO_4$ para formar pentahidrato. La adición posterior de $CuSO_4$ reduce la presión al valor *de*, con la formación de algo de trihidrato:

$$2\,CuSO_4 + 3\,CuSO_4 \cdot 5\,H_2O \longrightarrow 5\,CuSO_4 \cdot 3\,H_2O.$$

El sistema es invariante a lo largo de *de*, las tres fases presentes son: vapor, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$. En *e*, el sistema consta totalmente de $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, la adición de $CuSO_4$ transforma algo del trihidrato en monohidrato y la presión desciende al valor *fg*. Finalmente, a lo largo de *hi*, el sistema invariante es vapor, $CuSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4$.

El establecimiento de una presión constante en un sistema de hidrato de sal requiere la presencia de tres fases, un hidrato simple no tiene una presión de vapor definida. Por ejemplo, el trihidrato puede coexistir en equilibrio con cualquier presión de vapor de agua en el intervalo de *e* a *f*. Si están presentes pentahidrato y trihidrato, la presión es constante en el valor *de*.

Como hemos visto en el capítulo 11, la constante de equilibrio para la reacción

$$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O(s) \longrightarrow CuSO_4 \cdot 3\,H_2O(s) + 2\,H_2O(g)$$

puede expresarse como $K = p_e^2$, donde p_e es la presión de vapor de equilibrio del agua sobre la mezcla de tri y pentahidratos. La dependencia de la presión de vapor con la temperatura se obtiene fácilmente de esta ecuación combinada con la de Gibbs-Helmholtz.

*15.10 SISTEMAS DE TRES COMPONENTES

En un sistema de tres componentes, los grados de libertad son $F = 3 - P + 2 = 5 - P$. Si el sistema consta sólo de una fase, se necesitan cuatro variables para describirlo, que pueden tomarse convenientemente como T, p, x_1, x_2. No es posible dar una representación gráfica completa de estos sistemas en tres dimensiones y mucho menos en dos. En consecuencia, es costumbre representar el sistema a presión y temperatura constantes. Los grados de libertad son, por consiguiente, $F' = 3 - P$, de modo que el sistema tiene como máximo dos variables y puede representarse en el plano. Después de fijar la temperatura y la presión, las restantes son variables de composición x_1, x_2 y x_3, relacionadas mediante $x_1 + x_2 + x_3 = 1$. Especificando dos de ellas se fija el valor de la tercera. El método de Gibbs y Roozeboom emplea un triángulo equilátero para la representación gráfica. La figura 15.21 ilustra el principio del método. Los puntos *A*, *B*, *C* de los vértices del triángulo representan el 100 % de *A*, el 100 % de *B* y el 100 % de *C*. Las líneas paralelas a *AB* representan los varios porcentajes de *C*. Cualquier punto de la línea *AB* representa un

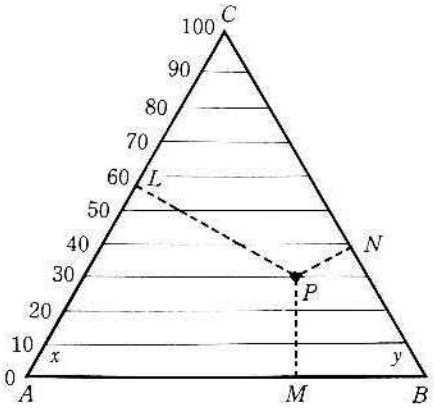


Fig. 15.21 Diagrama triangular.

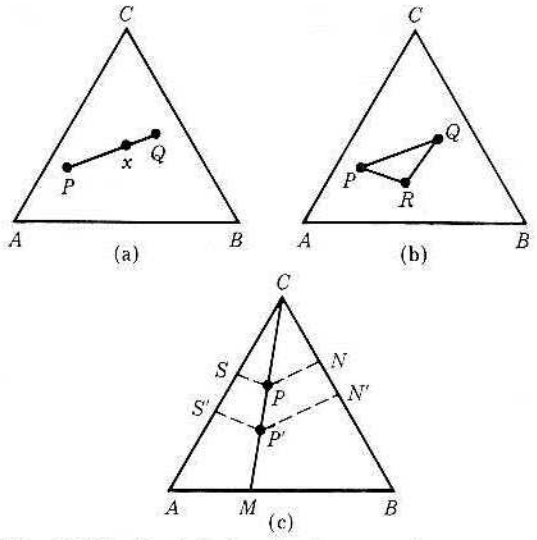


Fig. 15.22 Propiedades del diagrama triangular.

sistema que contiene el 0 % de C. Cualquier punto sobre xy representa un sistema que contiene el 10 % de C, etc. El punto P representa un sistema que contiene el 30 % de C. La longitud perpendicular a un lado dado del triángulo representa el porcentaje del componente situado en el vértice opuesto a ese lado. Así, la longitud PM representa el porcentaje de C, PN el de A y PL el de B. (Por claridad se han omitido las líneas paralelas a AC y CB.) La suma de las longitudes de esas perpendiculares es siempre igual a la altura del triángulo, que se toma como el 100 %. Por este método puede representarse cualquier composición de un sistema de tres componentes por medio de un punto dentro del triángulo.

En este diagrama también son importantes otras dos propiedades. La primera se ilustra en la figura 15.22(a). Si se mezclan dos sistemas cuyas composiciones están representadas por P y Q, la composición de la mezcla obtenida estará representada por un punto x en cualquier parte de la línea que une los puntos P y Q. De inmediato se concluye que si se mezclan tres sistemas representados por los puntos P, Q y R, la composición de la mezcla estará situada en el triángulo PQR. La segunda propiedad importante es que todos los sistemas representados por puntos sobre una línea a través de un vértice contienen los otros dos componentes en la misma relación. Por ejemplo, todos los sistemas representados por puntos sobre CM contienen A y B en la misma relación. En la figura 15.22(c), trazando las perpendiculares a partir de dos puntos P y P', aplicando las propiedades de triángulos semejantes, obtenemos

$$\frac{PS}{P'S'} = \frac{CP}{CP'} \qquad \text{y} \qquad \frac{PN}{P'N'} = \frac{CP}{CP'}.$$

Por tanto,

$$\frac{PS}{P'S'} = \frac{PN}{P'N'} \qquad \text{o bien} \qquad \frac{PS}{PN} = \frac{P'S'}{P'N'},$$

que era lo que queríamos demostrar. Esta propiedad es importante al analizar la adición o extracción de un componente en un sistema sin cambio en la cantidad de los otros dos componentes presentes.

*15.11 EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO

Entre los ejemplos más simples del comportamiento en sistemas de tres componentes está el del cloroformo, agua y ácido acético. Los pares, cloroformo-ácido acético y agua-ácido acético son completamente miscibles, mientras que el par agua-cloroformo no lo es. La figura 15.23 muestra el equilibrio líquido-líquido para este sistema. Los puntos a y b representan las fases líquidas conjugadas en ausencia de ácido acético. Supongamos que la composición general del sistema es c, de manera que haya, según la regla de la palanca, más de la capa b que de la capa a. Si se añade un poco de ácido acético, la composición se desplaza a lo largo de la línea que une c con el vértice del ácido acético, punto c'. La adición de ácido acético cambia la composición de las dos capas a a' y b'. Obsérvese que el ácido acético va con preferencia a la capa más rica en agua, b', de modo que la línea de unión entre las soluciones conjugadas a' y b' no es paralela a ab. Las cantidades relativas de a' y b' están dadas por la regla de la palanca, esto es, por la relación de los segmentos de la línea de unión $a'b'$. La adición continuada de ácido acético desplaza la composición a lo largo de la línea discontinua cC; la fase rica en agua crece, mientras que la rica en cloroformo disminuye. En c'' sólo quedan vestigios de la capa rica en cloroformo, mientras que sobre c'' el sistema es homogéneo.

Como las líneas de unión no son paralelas, el punto en el cual las dos soluciones conjugadas tienen la misma composición no está situado en la cima de la curva binodal, sino fuera, a un lado del punto k, punto de *pliegue*. Si el sistema tiene la composición d y se añade ácido acético, la composición se desplazará a lo largo de dk. Justo debajo de k estarán presentes las dos capas en cantidades *comparables*. En k desaparece la frontera entre las dos soluciones y el sistema se homogeneíza. Compárese este comportamiento con el de c'', donde sólo queda un vestigio de una de las capas conjugadas.

Si la temperatura aumenta, se altera la extensión y la forma de la región bifásica. Un ejemplo típico para un sistema en el cual un aumento de temperatura aumenta la solubilidad mutua, se muestra en la figura 15.24. Si la temperatura se representara como una tercera coordenada, la región de dos fases sería una región en forma de rebanada (Fig. 15.24). En la figura, P es la temperatura de consolución del sistema de dos componentes A-B. La línea PQ une los puntos de pliegue a diferentes temperaturas.

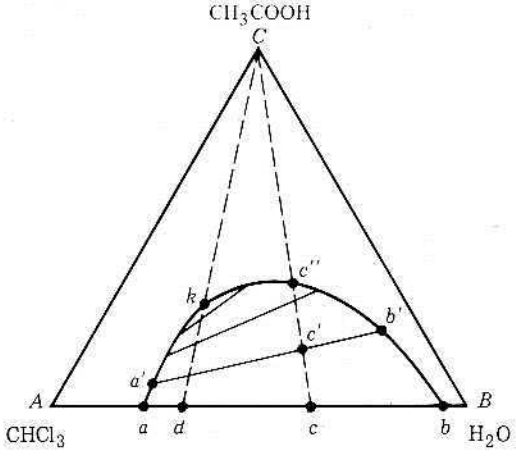


Fig. 15.23 Dos líquidos parcialmente miscibles.

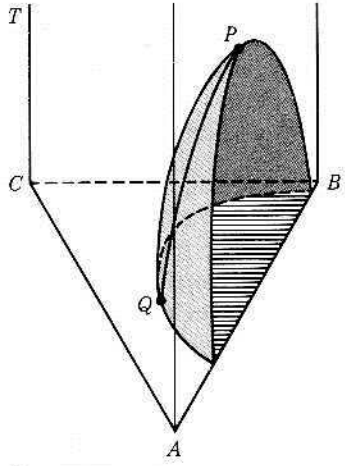


Fig. 15.24 Efecto de la temperatura en un par parcialmente miscible.

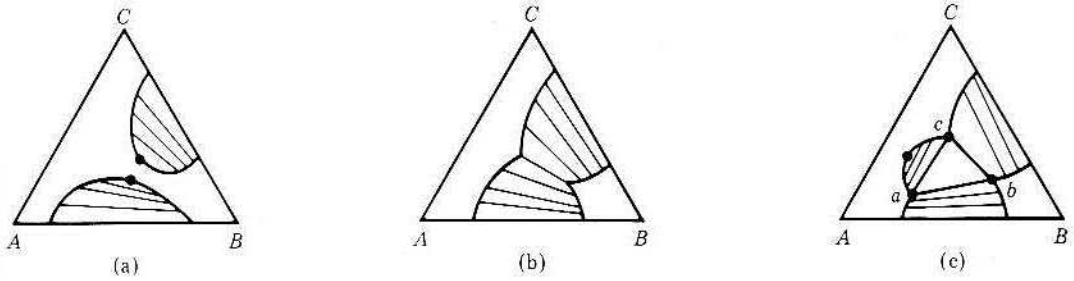


Fig. 15.25 Dos pares parcialmente miscibles.

Si dos de los pares *A-B* y *B-C* son parcialmente miscibles, la situación se complica. Pueden aparecer dos curvas binodales como en la figura 15.25(a). A temperaturas bajas pueden solaparse las dos curvas binodales de la figura 15.25(a). Si lo hacen en forma tal que se unen entre sí los puntos de pliegue, entonces la región bifásica se transforma en una banda (Fig. 15.25b). Si las curvas binodales no se unen en los puntos de pliegue, el diagrama resultante tiene la forma ilustrada en la figura 15.25(c). Los puntos interiores del triángulo *abc* representan estados del sistema en los cuales coexisten *tres* capas líquidas de composición *a*, *b*, *c*. Tal sistema es isotérmicamente invariante.

*15.12 SOLUBILIDAD DE LAS SALES. EFECTO DEL ION COMUN

Los sistemas que contienen dos sales con un ion común y agua tienen gran interés desde un punto de vista práctico. Cada sal influye sobre la solubilidad de la otra. El diagrama para NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, H_2O a 30 °C se indica en la figura 15.26. El *punto a* representa la solución saturada de NH_4Cl en agua en ausencia de $(NH_4)_2SO_4$. Los puntos entre *A* y *a* representan diferentes cantidades de NH_4Cl sólido en equilibrio con la solución saturada *a*. Los puntos entre *a* y *C* representan la solución no saturada de NH_4Cl. Análogamente, *b* representa la solubilidad de $(NH_4)_2SO_4$ en ausencia de NH_4Cl. Los puntos sobre *Cb* representan la solución no saturada y los que están sobre *bB* representan $(NH_4)_2SO_4$ sólido en equilibrio con la solución saturada. La presencia de $(NH_4)_2SO_4$ cambia la solubilidad del NH_4Cl a lo largo de la línea *ac*, mientras la presencia de NH_4Cl afecta la solubilidad del $(NH_4)_2SO_4$ a lo largo de la línea *bc*. El punto *c* representa una solución

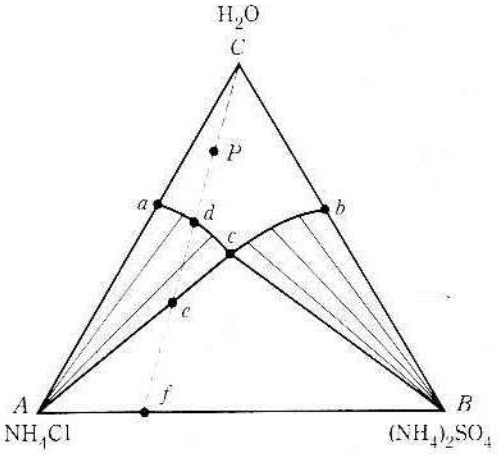


Fig. 15.26 Efecto del ion común.

Tabla 15.2

Región	Sistema	Varianza
Cacb	Solución no saturada	2
Aac	NH_4Cl + solución saturada	1
Bbc	$(NH_4)_2SO_4$ + solución saturada	1
AcB	NH_4Cl + $(NH_4)_2SO_4$ + solución saturada *c*	0

saturada con relación a NH_4Cl y a $(NH_4)_2SO_4$. Las líneas de unión conectan la composición de la solución saturada y del sólido en equilibrio con ésta. Las regiones de estabilidad se indican en la tabla 15.2.

Supongamos que una solución no saturada representada por *P* se evapora isotérmicamente, el punto de estado debe desplazarse a lo largo de la línea *Pdef*, trazada a través del vértice *C* y el punto *P*. En *d*, cristaliza NH_4Cl y la composición de la solución se desplaza a lo largo de la línea *dc*. En el punto *e*, la composición de la solución es *c* y comienza a cristalizar $(NH_4)_2SO_4$. Si se continúa la evaporación, se precipitan las dos sales hasta alcanzar el punto *f*, donde la solución desaparece por completo.

*15.13 FORMACION DE SALES DOBLES

Si sucede que las dos sales pueden formar un compuesto, una sal doble, entonces la solubilidad del compuesto puede aparecer como una línea de equilibrio en el diagrama. La figura 15.27 muestra dos casos típicos de formación de compuesto. En las dos figuras, *ab* es la solubilidad de *A*, *bc* la del compuesto *AB* y *cd* la de *B*. Las regiones y lo que éstas representan están relacionadas en la tabla 15.3.

La diferencia de comportamiento de los dos sistemas puede demostrarse de dos maneras. Primero comenzamos con el compuesto sólido seco y añadimos agua, el punto de estado se desplaza a lo largo de la línea *DC*. En la figura 15.27(a), se mueve el punto hacia la región del compuesto más la solución saturada del mismo. Por tanto, se dice que este compuesto está *saturándose congruentemente*. La adición de agua al compuesto *AB* de la figura 15.27(b) desplaza el punto de estado a lo largo de *DC* hacia la región de estabilidad de *A* + *AB* + solución saturada *b*. La adición de agua descompone, por tanto,

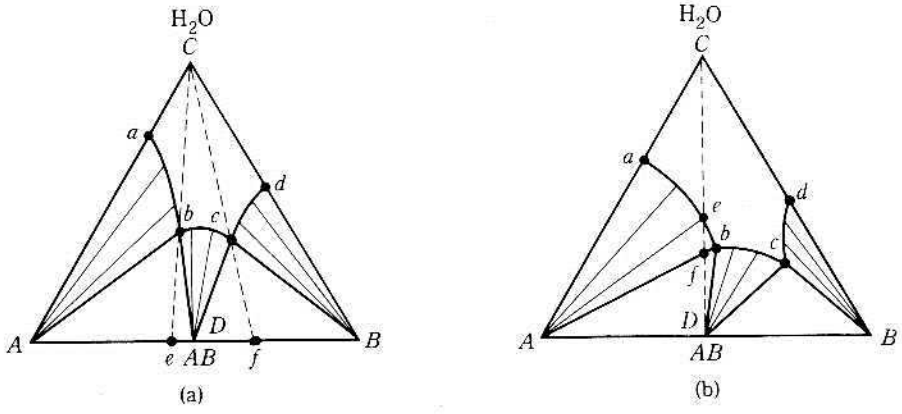


Fig. 15.27 (a) Compuesto de saturación congruente. (b) Compuesto de saturación incongruente.

Tabla 15.3

Región	Sistema	Varianza
Cabcd	Solución no saturada	2
abA	*A* + solución saturada	1
AbD	*A* + *AB* + solución saturada *b*	0
Dbc	*AB* + solución saturada	1
DcB	*AB* + *B* + solución saturada *c*	0
cdB	*B* + solución saturada	1

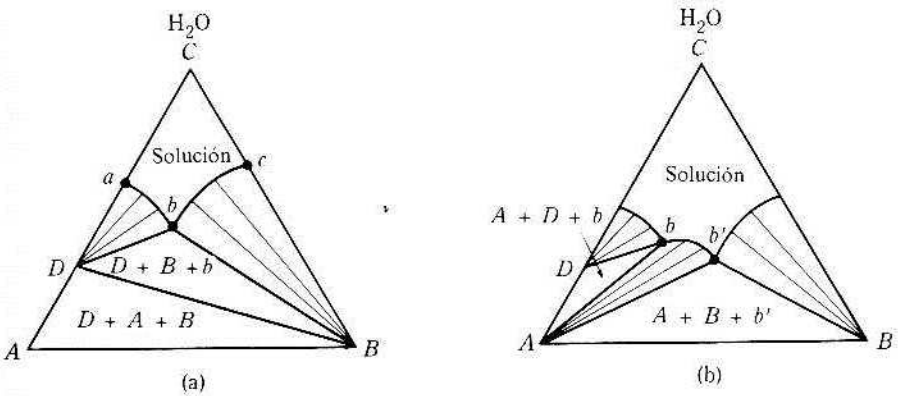


Fig. 15.28 Formación de hidrato.

el compuesto en un sólido *A* y una solución. Se dice que este compuesto se *satura incongruentemente*. Análogamente, el compuesto de la figura 15.27(b) no puede prepararse evaporando una solución que contenga *A* y *B* en la relación equimolar. La evaporación cristaliza el sólido *A* en el punto *e*. En el punto *f*, el sólido *A* reacciona con la solución *b* para precipitar *AB*. Cuando se alcanza *D*, todo el sólido *A* desaparece y sólo permanece el compuesto. Si los sólidos se filtran cuando el sistema está entre *f* y *D*, los cristales del compuesto estarán mezclados con los cristales de *A*. Es comprensible lo decepcionante que esto resulta en el laboratorio. El conocimiento del diagrama de fases para el sistema de la sal doble resulta muy útil en problemas de preparación.

Si una de las sales forma un hidrato de composición *D*, entonces el diagrama tendrá la forma indicada en la figura 15.28(a). El aspecto interesante de este diagrama es que si el punto de estado está situado en el triángulo *ADB*, el sistema consta únicamente de los tres sólidos *D*, *B*, *A*. Bajo condiciones adecuadas, por lo general a temperaturas muy altas, el diagrama de la sal anhidra toma la forma indicada en la figura 15.28(b).

*15.14 METODO DE LOS «RESIDUOS HUMEDOS»

La determinación de las curvas de equilibrio en sistemas de tres componentes es, en algunos aspectos, más sencilla que en sistemas de dos componentes. Consideremos el diagrama de la figura 15.29.

Supongamos que el sistema consta de una solución en equilibrio con un sólido y que el punto de estado está en *a*. No conocemos la localización de *a*, pero sabemos que se

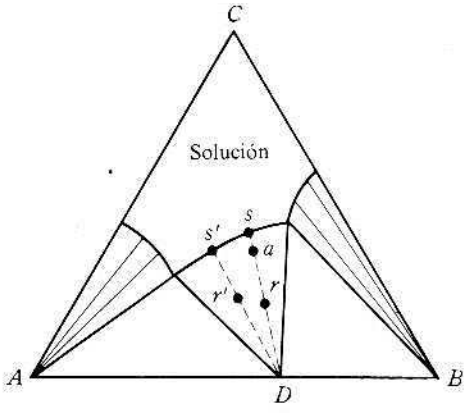


Fig. 15.29 Método de los residuos húmedos.

encuentra en la línea de unión que conecta la composición del sólido y la composición del líquido. Procedemos como sigue: se saca un poco del líquido saturado y se analiza para *A* y *B*. Esto fija el punto *s* en la línea de equilibrio. Después de sacar parte de la solución saturada, el punto de estado del sistema restante debe quedar en el punto *r*. Así, el resto, esto es, los sólidos junto con el líquido que sobrenada, llamado «residuo húmedo», se analiza para dos de los componentes. Este análisis determina el punto *r*. Se traza una línea de unión a través de *s* y *r*. El procedimiento se repite en un sistema que contiene una relación de dos de los componentes ligeramente diferente. El análisis de la solución establece el punto *s'*, mientras el del residuo húmedo establece el punto *r'*. La línea de unión se traza a través de *s'* y *r'*. Estas dos líneas de unión deben intersecarse en la composición del sólido presente. En este sistema se intersecarían en el punto *D*. Este punto de intersección establece la composición de la fase sólida *D*, que se encuentra en equilibrio con el líquido.

El método de los residuos húmedos es superior al procedimiento empleado en sistemas de dos componentes, donde la fase líquida y la sólida se deben separar y analizar individualmente. Es una imposibilidad práctica separar la fase sólida de la líquida sin que se adhiera algo de líquido al sólido, contaminándolo. Por esta razón, es a menudo más fácil añadir una tercera sustancia a un sistema de dos componentes, determinar las líneas de equilibrio y la composición de las fases sólidas por el método de los residuos húmedos y deducir la composición del sólido en el sistema de dos componentes por las características del diagrama triangular.

*15.15 «SALIFICACION»

En la práctica de química orgánica es un procedimiento común separar un líquido orgánico de una mezcla con agua añadiendo sal. Por ejemplo, si el líquido orgánico y el agua son completamente miscibles, la adición de sal al sistema puede producir una separación en dos capas líquidas, una rica en el líquido orgánico y la otra en agua. Las relaciones de las fases se ilustran en la tabla 15.4 para el diagrama K_2CO_3-H_2O-CH_3OH (Fig. 15.30), que es típico del sistema sal-agua-alcohol.

El sistema se distingue por la estructura de la región de dos líquidos *bcd*. Supongamos que se añade K_2CO_3 sólido a una mezcla de alcohol y agua de composición *x*. El punto de estado se desplazará a lo largo de la línea *xyzA*. En *y* se forman dos capas, en *z* termina de disolverse el K_2CO_3, de manera que coexisten los líquidos *b* y *d* y el K_2CO_3 sólido. El líquido *d* es la capa rica en alcohol y puede separarse de *b*, la capa rica en agua. Obsérvese

Tabla 15.4

Región	Sistema
Aab	K_2CO_3 en equilibrio con solución saturada rica en agua
Aed	K_2CO_3 en equilibrio con solución saturada rica en alcohol
bcd	Dos líquidos conjugados conectados por líneas de unión
Abd	K_2CO_3 en equilibrio con los líquidos conjugados *b* y *d*

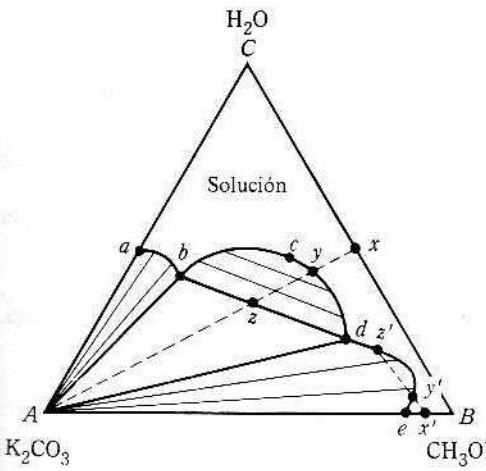


Fig. 15.30 Diagrama sal-alcohol-agua.

que la adición de sal, una vez que cesa la disolución del sólido, no produce ningún cambio en la composición de las capas *b* y *d*. Esto ha de ser así, ya que el sistema es isotérmicamente invariante en el triángulo *Abd*.

Este diagrama puede emplearse también para mostrar cómo la sal adicional puede ser precipitada por la adición de alcohol a una solución saturada, el punto de estado se desplaza desde *a* a lo largo de la línea que une *a* y *B*. Como, en este caso particular, sólo se precipita un poco más de sal antes de que se formen las dos capas líquidas, el artificio no es especialmente útil. Este sistema es curioso respecto al efecto causado por la adición de agua a una solución no saturada de K_2CO_3 en alcohol de composición *x'*. La línea *x'y'z'* que une *x'* con *C*, indica que el K_2CO_3 precipitaría en *y'* si añadimos agua a la solución alcohólica. Mayor adición de agua redisolvería el K_2CO_3 en *z'*.

PREGUNTAS

15.1 Describanse las similitudes entre el punto de consolución superior de una solución y el punto crítico gas-líquido.

15.2 ¿Existirán puntos de consolución superior e inferior para un sistema si el proceso de disolución de dos líquidos es exotérmico? ¿Y si es endotérmico?

15.3 La dureza de una aleación es mayor cuanto más finos sean los granos de la misma. ¿Por qué deberían ser especialmente duras las aleaciones eutécticas?

15.4 El Cu y el Ni tienen casi el mismo radio atómico y cristalizan en la misma estructura de malla. Con esta información y el análogo de una solución sólida de la ecuación (14.6), hágase una sugerencia de por qué el Cu y el Ni forman una solución sólida casi ideal.

15.5 Interprétese el aumento de la temperatura de congelación de soluciones sólidas en función de la «tendencia de escape» del sólido en la solución sólida.

PROBLEMAS

15.1 Las presiones de vapor del clorobenceno y del agua a diferentes temperaturas son:

t/°C	90	100	110
$p°(\phi Cl)$/mmHg	204	289	402
$p°(H_2O)$/mmHg	526	760	1075

a) ¿A qué presión destilará ϕCl por arrastre de vapor a 90 °C?
b) ¿A qué temperatura destilará ϕCl por arrastre de vapor con una presión total de 800 mmHg?
c) ¿Cuántos gramos de vapor se requieren para destilar 10,0 g de ϕCl a) a 90 °C y b) con una presión total de 800 Torr?

15.2 Una mezcla de 100 g de agua y 80 g de fenol se separa en dos capas a 60 °C. Una capa, L_1, consiste en el 44,9 % en masa de agua; la otra, L_2, consiste en el 83,2 % en masa de agua.
a) ¿Cuáles son las masas de L_1 y L_2?
b) ¿Cuál es el número total de moles en L_1 y L_2?

15.3 El punto de fusión y los calores de fusión del plomo y del antimonio son:

	Pb	Sb
t_m/°C	327,4	630,5
ΔH_{fus}/(kJ/mol)	5,10	20,1

Calcúlense las líneas de equilibrio sólido-líquido; estímese gráficamente la composición eutéctica y después calcúlese la temperatura eutéctica. Compárense estos resultados con los que proporciona la figura 15.7.

15.4 A partir de los puntos de fusión de las mezclas de Al y Cu, dibújese la curva de temperaturas de fusión.

a)

% masa de Cu	0	20	40	60	80	100
t/°C	660	600	540	610	930	1083

b) Para el cobre, T_m/K = 1356 y $\Delta H°_{fus}$(Cu) = 13,05 kJ/mol, y para el aluminio, T_m/K = 933 y $\Delta H°_{fus}$(Al) = 10,75 kJ/mol. Dibújense las curvas de solubilidad ideal y compárense con la curva experimental de a).

15.5 La solubilidad del KBr en agua es

t/°C	0	20	40	60	80	100
g KBr/g H_2O	0,54	0,64	0,76	0,86	0,95	1,04

En una solución 1 molal, el KBr disminuye el punto de congelación del agua en 3,29 °C. Estímese gráficamente la temperatura eutéctica para el sistema KBr-H_2O.

15.6 El KBr cristaliza en agua saturando la solución a 100 °C y enfriándola después a 20 °C; los cristales obtenidos se disuelven de nuevo en agua y la solución se evapora hasta que se satura a 100 °C. Enfriando a 20 °C, se produce una segunda cepa de cristales. ¿Qué porcentaje de KBr puro se obtendrá después de estas dos cristalizaciones? Utilícense los datos del problema 15.5.

15.7 Se obtienen dos cepas de cristales de KBr como sigue: una solución saturada a 100 °C se enfría a 20 °C, después de filtrar la primera cepa, el líquido madre se evapora hasta que la solución se satura a 100 °C; al enfriar a 20 °C, se produce una segunda cepa. ¿Qué fracción de KBr se recupera en las dos cepas por este método? (Utilícense los datos del Problema 15.5.)

15.8 La figura 15.16 muestra el equilibrio entre soluciones sólida y líquida para el sistema cobre-níquel. Si suponemos que tanto la solución sólida como la líquida son ideales, entonces las condiciones de equilibrio proporcionan dos ecuaciones de la forma de la ecuación (15.8); una de ellas se aplica al cobre y la otra al níquel. Si invertimos las ecuaciones, éstas se convierten en

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{1}{T_{Cu}}\right)\left[1 + \left(\frac{R}{\Delta S_{Cu}}\right)\ln\left(\frac{x'_{Cu}}{x_{Cu}}\right)\right]$$

y

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{1}{T_{Ni}}\right)\left[1 + \left(\frac{R}{\Delta S_{Ni}}\right)\ln\left(\frac{x'_{Ni}}{x_{Ni}}\right)\right],$$

donde x' es la fracción mol en la solución sólida y x en el líquido. Además, tenemos las relaciones $x'_{Cu} + x'_{Ni} = 1$ y $x_{Cu} + x_{Ni} = 1$. Hay cuatro ecuaciones y cinco variables a determinar, T, x'_{Cu}, x'_{Ni}, x_{Cu}, x_{Ni}. Supóngase que $x_{Cu} = 0{,}1$; calcúlense los valores para las demás variables. $T_{Cu} = 1356{,}2$ K, $T_{Ni} = 1728$ K; supóngase que $\Delta S_{Cu} = \Delta S_{Ni} = 9{,}83$ J/K mol. [*Sugerencia:* Utilícese el valor de x_{Cu} en las primeras dos ecuaciones, después elimínese T entre ellas. Por prueba y error, resuélvase la ecuación resultante para x'_{Cu} o x'_{Ni}. Entonces T se calcula fácilmente. La repetición de este procedimiento para otros valores de x_{Cu} debe proporcionar el diagrama completo.]

15.9 En la figura 15.18, ¿cuál es la varianza en cada región del diagrama? Recuérdese que la presión se mantiene constante. ¿Cuál es la varianza de la línea *abc*?

15.10 ¿Cuál es la varianza en cada región de la figura 15.30?

15.11 a) Utilizando la figura 15.30, ¿qué cambios se observarán si se añade agua al sistema que contiene 50 % de K_2CO_3 y 50 % de CH_3OH?

b) ¿Qué se observará si se añade metanol al sistema que contiene 90 % de agua y 10 % de K_2CO_3?, ¿(o 30 % de agua y 70 % de K_2CO_3)?

15.12 a) ¿Cuál es la varianza en cada una de las regiones de la figura 15.15(a)?

b) Descríbanse los cambios que ocurren si una solución no saturada de Na_2SO_4 se evapora a 25 °C, a 35 °C.

15.13 Descríbanse los cambios que ocurren si se evapora agua isotérmicamente a lo largo de la línea *aj* para el sistema de la figura 15.12.

16

Equilibrio en sistemas no ideales

16.1 EL CONCEPTO DE ACTIVIDAD

Los análisis matemáticos de los capítulos precedentes se han limitado a sistemas de comportamiento ideal; los sistemas eran gases ideales puros o mezclas ideales (gaseosas, líquidas, sólidas). Muchos de los sistemas descritos en el capítulo anterior no son ideales y la pregunta que surge es cómo vamos a operar matemáticamente con sistemas no ideales. Estos sistemas pueden manejarse de forma apropiada empleando los conceptos de fugacidad y actividad introducidos por primera vez por G. N. Lewis.

El potencial químico de un componente de una mezcla es, en general, una función de la temperatura, la presión y la composición de la mezcla. En las mezclas gaseosas expresamos el potencial químico de cada componente como la suma de dos términos:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i, \tag{16.1}$$

El primer término, μ_i°, es función sólo de la temperatura, mientras que la fugacidad f_i del segundo término puede depender de la temperatura, la presión y la composición de la mezcla. La fugacidad es una medida del potencial químico del gas i en la mezcla. En la sección 10.9 se describió un método para valorar la fugacidad de un gas puro.

Ahora limitaremos nuestra atención a las soluciones líquidas, aunque gran parte de lo que se diga también es aplicable a las soluciones sólidas. Para un componente i en una mezcla líquida cualquiera, podemos escribir

$$\mu_i = g_i(T, p) + RT \ln a_i, \tag{16.2}$$

donde $g_i(T, p)$ es una función sólo de la temperatura y la presión, mientras que a_i, la *actividad de i*, puede ser una función de la temperatura, la presión y la composición. Tal como está, la ecuación (16.2) no es muy informativa, sin embargo, indica que a temperatura y presión específicas, un aumento en la actividad de una sustancia implica un aumento en el potencial químico de la misma. La *equivalencia de la actividad respecto al potencial químico*, expresada por una relación como la ecuación (16.2), es la propiedad fundamental de la actividad. La teoría del equilibrio podría desarrollarse en su totalidad en función de las actividades de las sustancias, en vez de hacerlo en función de sus potenciales químicos.

Para emplear la ecuación (16.2), debe describirse con exactitud el significado de la función $g_i(T, p)$, con la cual a_i tendrá un significado preciso. Hay dos maneras comunes de describir $g_i(T, p)$; cada una implica un sistema diferente de actividades. En los dos sistemas se acepta que la actividad de un componente es una medida de su potencial químico.

16.2 SISTEMA RACIONAL DE ACTIVIDADES

En el sistema racional de actividades, $g_i(T, p)$ se identifica con el potencial químico del líquido puro, $\mu_i^\circ(T, P)$:

$$g_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p). \tag{16.3}$$

Entonces la ecuación (16.2) resulta

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i. \tag{16.4}$$

Cuando $x_i \to 1$, el sistema se acerca más a i puro, y μ_i debe aproximarse a μ_i°, de modo que

$$\mu_i - \mu_i^\circ = 0 \qquad \text{cuando} \qquad x_i \to 1.$$

Utilizando este hecho en la ecuación (16.4), tenemos $\ln a_i = 0$, a medida que $x_i \to 1$, o también

$$a_i = 1 \qquad \text{cuando} \qquad x_i \to 1. \tag{16.5}$$

Por tanto, la actividad del líquido puro es igual a la unidad.

Si comparamos la ecuación (16.4) con el μ_i de una solución líquida ideal,

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i; \tag{16.6}$$

y restando la ecuación (16.6) de la (16.4), obtenemos

$$\mu_i - \mu_i^{\text{id}} = RT \ln \frac{a_i}{x_i}. \tag{16.7}$$

El *coeficiente racional de actividad de i*, γ_i, se define mediante

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}. \tag{16.8}$$

Con esta definición, la ecuación (16.7) se transforma en

$$\mu_i = \mu_i^{\text{id}} + RT \ln \gamma_i, \tag{16.9}$$

la cual muestra que $\ln \gamma_i$ mide la magnitud de la desviación respecto del comportamiento ideal. Por la ecuación (16.5) y la definición de γ_i, tenemos

$$\gamma_i = 1 \qquad \text{cuando} \qquad x_i \to 1. \tag{16.10}$$

Los coeficientes racionales de actividad son adecuados para aquellos sistemas en los cuales la fracción mol de cualquier componente puede variar desde cero hasta la unidad; por ejemplo, mezclas de líquidos, como acetona y cloroformo.

16.2.1 Actividades racionales. Sustancias volátiles

La actividad racional de los constituyentes volátiles de una mezcla líquida puede calcularse fácilmente midiendo la presión parcial del constituyente en la fase vapor en equilibrio con el líquido. Como en el equilibrio los potenciales químicos de cada constituyente deben ser iguales en las fases vapor y líquido, tenemos $\mu_i(\text{l}) = \mu_i(\text{g})$. Aplicando la ecuación (16.4) para $\mu_i(\text{l})$, suponiendo que el gas es ideal y que el componente i tiene una presión parcial p_i, tenemos

$$\mu_i^\circ(\text{l}) + RT \ln a_i = \mu_i^\circ(\text{g}) + RT \ln p_i.$$

Para el líquido puro,

$$\mu_i^\circ(\text{l}) = \mu_i^\circ(\text{g}) + RT \ln p_i^\circ,$$

donde p_i° es la presión de vapor del líquido puro. Sustrayendo las dos últimas ecuaciones y dividiendo por RT, obtenemos $\ln a_i = \ln (p_i/p_i^\circ)$, o

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}, \tag{16.11}$$

que es, para una solución no ideal, la ecuación análoga a la ley de Raoult. Así, la medición de p_i sobre la solución y el conocimiento de p_i° determinan el valor de a_i. Partiendo de mediciones a diferentes valores de x_i, el valor de a_i puede representarse o tabularse como una función de x_i. Análogamente, el coeficiente de actividad puede calcularse y representarse como una función de x_i. En las figuras 16.1 y 16.2 aparecen las gráficas de a_i y γ_i *versus* x_i para sistemas binarios que presentan desviaciones negativas y positivas de la ley de Raoult. Si las soluciones fuesen ideales para todos los valores de x_i, tendríamos $a_i = x_i$ y $\gamma_i = 1$.

Según el sistema, el coeficiente de actividad puede ser mayor o menor que la unidad. En un sistema que muestra desviaciones positivas del comportamiento ideal, el coeficiente de actividad y, por tanto, la tendencia de escape es mayor que en una solución ideal a la misma concentración. En una solución que presenta desviaciones negativas de la ley de Raoult, la sustancia tiene una tendencia menor de escape que en una solución ideal de igual concentración; γ es menor que la unidad.

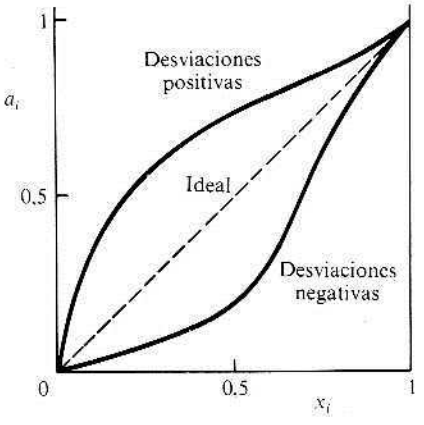


Fig. 16.1 Actividad *versus* fracción mol.

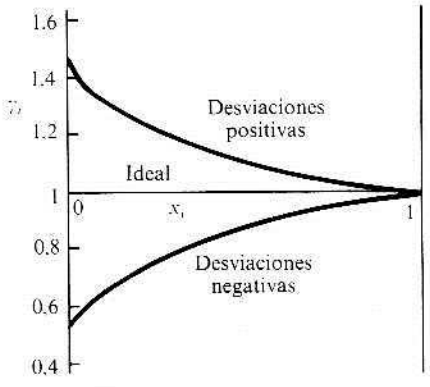


Fig. 16.2 Coeficiente de actividad *versus* fracción mol.

16.3 PROPIEDADES COLIGATIVAS

Las propiedades coligativas de una solución de solutos no volátiles se expresan simplemente en función de la actividad racional del disolvente.

16.3.1 Presión de vapor

Si la presión de vapor del disolvente sobre la solución es p y la actividad del disolvente es a, entonces por la ecuación (16.11),

$$a = \frac{p}{p^\circ}. \tag{16.11a}$$

Si a se halla a partir de mediciones de presión de vapor a varias concentraciones, estos valores pueden utilizarse para calcular la disminución del punto de congelación, el aumento del punto de ebullición y la presión osmótica a cualquier concentración.

16.3.2 Descenso de la temperatura de congelación

Si hay disolvente puro en estado sólido en equilibrio con la solución, la condición de equilibrio $\mu(\text{l}) = \mu^\circ(\text{s})$ se transforma, empleando la ecuación (16.4), en $\mu^\circ(\text{l}) + RT \ln a = \mu^\circ(\text{s})$, o bien

$$\ln a = -\frac{\Delta G^\circ_{\text{fus}}}{RT}.$$

Razonando como en la sección 13.6, obtenemos finalmente

$$\ln a = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{fus}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \tag{16.12}$$

que es la ecuación análoga a la (13.15) para la solución ideal. Conociendo a por las mediciones de la presión de vapor, puede calcularse la temperatura de congelación aplicando la ecuación (16.12). A la inversa, si se mide la temperatura de congelación T, puede calcularse a mediante la ecuación (16.12).

16.3.3 Aumento de la temperatura de ebullición

Un argumento análogo muestra que la temperatura de ebullición está relacionada con $\Delta H^\circ_{\text{vap}}$ y T_0, calor de vaporización y temperatura de ebullición del disolvente puro, utilizando

$$\ln a = \frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \tag{16.13}$$

ecuación análoga a la (13.29) para la solución ideal.

16.3.4 Presión osmótica

La presión osmótica está dada por

$$\overline{V}^{\circ}\pi = -RT \ln a, \tag{16.14}$$

análoga a la (13.36).

En las ecuaciones (16.11a), (16.12), (16.13) y (16.14), a es la actividad racional del disolvente. Mediante estas ecuaciones puede determinarse a teniendo en cuenta mediciones de cualquier propiedad coligativa.

16.4 SISTEMA PRACTICO

El sistema práctico de actividades y coeficientes de actividad es útil para soluciones en las que sólo el disolvente tiene una fracción mol cercana a la unidad: todos los solutos están presentes en cantidades relativamente pequeñas. Para un sistema de este tipo empleamos el sistema racional para el *disolvente* y el sistema práctico para los *solutos*. Conforme la concentración de los solutos se empobrece, el comportamiento de cualquier solución real se acerca al comportamiento de la solución *diluida ideal*. Empleando el subíndice j para identificar los solutos, en la solución diluida ideal (Sec. 14.11), tenemos

$$\mu_j^{\mathrm{id}} = \mu_j^{**} + RT \ln m_j. \tag{16.15}$$

Para un soluto, la ecuación (16.2) es

$$\mu_j = g_j(T, p) + RT \ln a_j. \tag{16.16}$$

Si restamos la ecuación (16.15) de la (16.16) y colocamos $g_j(T, p) = \mu_j^{**}$, tendremos

$$\mu_j - \mu_j^{\mathrm{id}} = RT \ln \frac{a_j}{m_j}. \tag{16.17}$$

La identificación de $g_j(T, p)$ con μ_j^{**}, define el sistema práctico de actividades. El coeficiente práctico de actividad γ_j está definido por

$$\gamma_j = \frac{a_j}{m_j}. \tag{16.18}$$

Las ecuaciones (16.17) y (16.18) muestran que $\ln \gamma_j$ es una medida de la desviación de un soluto de su comportamiento en una solución ideal diluida. Finalmente cuando $m_j \to 0$, el soluto debe comportarse en la forma ideal diluida, de modo que

$$\gamma_j = 1 \qquad \text{cuando} \qquad m_j \to 0. \tag{16.19}$$

Se concluye que $a_j = m_j$ cuando $m_j \to 0$. Así, para el potencial químico de un soluto en el sistema práctico, tenemos

$$\mu_j = \mu_j^{**} + RT \ln a_j. \tag{16.20}$$

μ_j^{**} es el potencial químico que el soluto tendría en una solución 1 molal si la solución se comportase como ideal diluida. Este estado estándar se denomina solución ideal de molalidad unitaria. Es un estado hipotético de un sistema. Según la ecuación (16.20), la actividad práctica mide el potencial químico de la sustancia en función del potencial químico en esta solución ideal hipotética de molalidad unitaria. La ecuación (16.20) es aplicable a solutos volátiles o no volátiles.

16.4.1 Soluto volátil

La condición de equilibrio para la distribución de un soluto volátil j entre la solución y el vapor es $\mu_j(g) = \mu_j(l)$. Empleando la ecuación (16.20) y suponiendo que el vapor es ideal, tenemos

$$\mu_j^\circ + RT \ln p_j = \mu_j^{**} + RT \ln a_j.$$

Como μ_j° y μ_j^{**} dependen sólo de T y p y no de la composición, podemos definir una constante K_j', que es independiente de la composición, por

$$RT \ln K_j' = -(\mu_j^\circ - \mu_j^{**}).$$

La relación entre p_j y a_j es

$$p_j = K_j' a_j. \tag{16.21}$$

La constante K_j' es una constante modificada de la ley de Henry. Si se conoce K_j', pueden calcularse de inmediato los valores de a_j a partir de los valores medidos de p_j. Dividiendo la ecuación (16.21) por m_j, obtenemos

$$\frac{p_j}{m_j} = K_j'\left(\frac{a_j}{m_j}\right). \tag{16.22}$$

Los valores medidos de la relación p_j/m_j se representan en función de m_j. La curva se extrapola a $m_j = 0$. El valor extrapolado de p_j/m_j es igual a K_j', ya que $(a_j/m_j) = 1$ cuando $m_j \to 0$. Por tanto,

$$\left(\frac{p_j}{m_j}\right)_{m_j = 0} = K_j'.$$

Conocido el valor de K_j', el valor de a_j puede calcularse, según la ecuación (16.21), a partir de mediciones de p_j.

16.4.2 Soluto no volátil. Propiedades coligativas y actividad del soluto

En la sección 16.3 relacionamos las propiedades coligativas con la actividad racional del *disolvente*. Estas propiedades pueden relacionarse también con la actividad del soluto. Los símbolos sin subíndices se refieren al disolvente, los símbolos con el subíndice 2 se refieren al soluto, a excepción de la molalidad m del *soluto*, que no lleva subíndice. Por razones de sencillez, se supone que hay sólo un soluto. Los potenciales químicos son:

$$\text{Disolvente:} \qquad \mu = \mu^\circ + RT \ln a,$$

$$\text{Soluto:} \qquad \mu_2 = \mu_2^{**} + RT \ln a_2.$$

Estos están relacionados por la ecuación de Gibbs-Duhem [Ec. (11.97)],

$$d\mu = -\frac{n_2}{n}\, d\mu_2 \qquad (T, p \text{ constantes}).$$

Diferenciando μ y μ_2, manteniendo T y p constantes, obtenemos

$$d\mu = RT\, d\ln a \qquad \text{y} \qquad d\mu_2 = RT\, d\ln a_2.$$

Empleando estos valores en la ecuación de Gibbs-Duhem, tenemos

$$d\ln a = -\frac{n_2}{n}\, d\ln a_2.$$

Pero $n_2/n = Mm$, donde M es la masa molar del disolvente y m, la molalidad del soluto. Por tanto,

$$d\ln a = -Mm\, d\ln a_2, \tag{16.23}$$

que es la relación requerida entre las actividades del disolvente y del soluto.

16.4.3 Descenso de la temperatura de congelación

Diferenciando la ecuación (16.12) y empleando el valor para $d\ln a$, dado por la ecuación (16.23), obtenemos

$$d\ln a_2 = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{fus}}}{MRT^2 m}\, dT = \frac{d\theta}{K_f m(1 - \theta/T_0)^2},$$

donde se han introducido $K_f = MRT_0^2/\Delta H_{\text{fus}}$ y el descenso de la temperatura de congelación, $\theta = T_0 - T$, $d\theta = -dT$. Si $\theta/T_0 \ll 1$, entonces

$$d\ln a_2 = \frac{d\theta}{K_f m}. \tag{16.24}$$

Podría deducirse una ecuación análoga para el aumento de la temperatura de ebullición.

Tal como está, la ecuación (16.24) no es muy sensible a las desviaciones del comportamiento ideal. Para ordenarla en relación con funciones más confiables, introducimos el *coeficiente osmótico*, $1 - j$, definido por

$$\theta = K_f m(1 - j). \tag{16.25}$$

En una solución ideal diluida, $\theta = K_f m$, de modo que $j = 0$. En una solución no ideal, j no es cero. Diferenciando la ecuación (16.25), tenemos

$$d\theta = K_f[(1 - j)\, dm - m\, dj].$$

Aplicando la ecuación (16.18), hacemos $a_2 = \gamma_2 m$ y diferenciamos $\ln a_2$:

$$d\ln a_2 = d\ln \gamma_2 + d\ln m = d\ln \gamma_2 + \frac{dm}{m}.$$

Mediante estas dos relaciones, la ecuación (16.24) se transforma en

$$d \ln \gamma_2 = -dj - \left(\frac{j}{m}\right) dm.$$

Esta ecuación se integra de $m = 0$ a m. En $m = 0$, $\gamma_2 = 1$ y $j = 0$, y tenemos

$$\int_0^{\ln \gamma_2} d \ln \gamma_2 = -\int_0^j dj - \int_0^m \left(\frac{j}{m}\right) dm,$$

$$\ln \gamma_2 = -j - \int_0^m \left(\frac{j}{m}\right) dm. \tag{16.26}$$

La integral de la ecuación (16.26) se determina gráficamente. A partir de valores experimentales de θ y m puede calcularse j según la ecuación (16.25); j/m se representa en función de m y el área bajo la curva es el valor de la integral. Después de obtener el valor de γ_2, se halla la actividad a_2 mediante la relación $a_2 = \gamma_2 m$.

Hemos supuesto que $\Delta H^{\circ}_{\text{fus}}$ es independiente de la temperatura y que θ es mucho menor que T_0. En trabajos de precisión se utilizan ecuaciones más elaboradas no restringidas por estas suposiciones. Cualquiera de las propiedades coligativas puede interpretarse en función de la actividad del soluto.

16.5 ACTIVIDADES Y EQUILIBRIO DE LA REACCION

Si se realiza una reacción química en una solución no ideal, deben utilizarse los potenciales químicos en la ecuación del equilibrio de la reacción en la forma dada por la ecuación (16.4) o por la (16.20). El sistema práctico [Ec. (16.20)] se emplea más a menudo. La condición de equilibrio resulta

$$\Delta G^{**} = -RT \ln K_a, \tag{16.27}$$

donde ΔG^{**} es la variación de energía de Gibbs estándar y K_a es el cociente propio de las actividades de equilibrio. Como ΔG^{**} es una función únicamente de T y p, K_a es una función sólo de T y p y es independiente de la composición. Como cada actividad tiene la forma $a_i = \gamma_i m_i$, podemos escribir

$$K_a = K_\gamma K_m, \tag{16.28}$$

donde K_γ y K_m son los cocientes adecuados de los coeficientes de actividad y de las molalidades, respectivamente. Como las γ dependen de la composición, la ecuación (16.28) muestra que K_m también depende de la composición. En las soluciones reales diluidas, todos los γ se aproximan a la unidad, K_γ también, y K_m se aproxima a K_a. Excepto cuando estemos particularmente interesados en la evaluación de coeficientes de actividad, trataremos a K_m como si fuese independiente de la composición, ya que, operando así, se simplifica el análisis del equilibrio.

En la mayoría de los análisis elementales de equilibrios en solución, la constante de equilibrio suele expresarse como cociente de las concentraciones de equilibrio expresadas en molaridades, K_c. Es posible desarrollar un sistema completo de actividades y de coeficientes de actividad empleando concentraciones molares en vez de molales. Podríamos

escribir $a = \gamma_c c$, donde c es la concentración molar y γ_c el coeficiente de actividad correspondiente; cuando c tiende a 0, γ_c debe tender a la unidad. No nos extenderemos en los detalles de este sistema, excepto para mostrar que en soluciones acuosas diluidas los sistemas basados en la molaridad y la molalidad son casi los mismos. Hemos visto, por medio de la ecuación (14.25), que la molaridad $\tilde{c}_j = \rho m_j$ o también, $c_j = \rho m_j/(1000\ \text{l/m}^3)$, donde ρ es la densidad del disolvente puro. A 25 °C, la densidad del agua es 997,044 kg/m^3. Por tanto, el error que se comete al reemplazar molalidades por molaridades es insignificante en circunstancias ordinarias. El error asociado de la energía de Gibbs estándar es muy inferior al error experimental de este valor. En soluciones más concentradas, la relación entre c_j y m_j no es tan simple [Ec. (14.24)] y los dos sistemas de actividades son diferentes.

En general, para fines de ilustración, emplearemos concentraciones molares para la constante de equilibrio, haciendo hincapié en que para ser precisos deberíamos emplear las actividades. Debe evitarse la confusión que se presenta al sustituir la actividad por la concentración. La actividad se considera algunas veces como si fuese una «concentración efectiva». Este es un enfoque puramente formal que, sin embargo, es engañoso si olvidamos que esta consideración supone la noción incorrecta de que la actividad está designada para medir la concentración de una sustancia en una mezcla. La actividad está designada sólo para un propósito, suministrar una *medida conveniente del potencial químico* de una sustancia en una mezcla. La relación entre actividad y concentración en soluciones diluidas no es la de que una sea una medida de la otra, sino que *cualquiera* de ellas es una medida del potencial químico de la sustancia. Sería más adecuado pensar que la concentración de una solución ideal es su actividad efectiva.

16.6 ACTIVIDADES EN SOLUCIONES ELECTROLITICAS

El problema de definir actividades es algo más complicado en las soluciones electrolíticas que en las no electrolíticas. Las soluciones de electrólitos fuertes muestran marcadas desviaciones del comportamiento ideal, incluso a concentraciones menores que aquellas a las cuales una solución de un no electrólito se comportaría como diluida idealmente. La determinación de las actividades y de los coeficientes de actividad tiene mayor importancia para soluciones de electrólitos fuertes. Para simplificar al máximo la notación, se empleará el subíndice s para las propiedades del disolvente; los símbolos sin el subíndice se refieren al soluto y los subíndices + y − se refieren a las propiedades de los iones positivos y negativos.

Consideremos la solución de un electrólito disociado totalmente en iones. Por la regla de aditividad, la energía de Gibbs de la solución debe ser la suma de las energías de Gibbs del disolvente y de los iones positivos y negativos:

$$G = n_s\mu_s + n_+\mu_+ + n_-\mu_-. \tag{16.29}$$

Si cada mol del electrólito se disocia en ν_+ iones positivos y ν_- iones negativos, entonces $n_- = \nu_+ n$ y $n_- = \nu_- n$, donde n es el número de moles de electrólito en la solución. La ecuación (16.29) se transforma en

$$G = n_s\mu_s + n(\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-). \tag{16.30}$$

Si μ es el potencial químico del electrólito en la solución, también tendríamos

$$G = n_s\mu_s + n\mu. \tag{16.31}$$

Comparando las ecuaciones (16.30) y (16.31), vemos que

$$\mu = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- . \tag{16.32}$$

Supongamos que el número total de moles de iones producido por un mol de electrólitos sea $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Entonces, el potencial químico iónico medio, $\mu_\pm$, está definido por

$$\nu \mu_\pm = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- . \tag{16.33}$$

Ahora procedemos a definir de un modo puramente formal las diferentes actividades. Escribimos†

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a; \tag{16.34}$$

$$\mu_\pm = \mu_\pm^\circ + RT \ln a_\pm ; \tag{16.35}$$

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+ : \tag{16.36}$$

$$\mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_- . \tag{16.37}$$

En estas relaciones, a es la actividad del electrólito, $a_\pm$ es la actividad iónica media y a_+ y a_- son las actividades iónicas individuales. Para definir por completo las diferentes actividades, requerimos las relaciones adicionales

$$\mu^\circ = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ ; \tag{16.38}$$

$$\nu \mu_\pm^\circ = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ . \tag{16.39}$$

Primero analizamos la relación entre a y $a_\pm$. Según las ecuaciones (16.32) y (16.33), tenemos $\mu = \nu \mu_\pm$. Empleando los valores para μ y $\mu_\pm$, según las ecuaciones (16.34) y (16.35), tenemos

$$\mu^\circ + RT \ln a = \nu \mu_\pm^\circ + \nu RT \ln a_\pm .$$

Empleando las ecuaciones (16.38) y (16.39), esto se reduce a

$$a = a_\pm^\nu . \tag{16.40}$$

A continuación buscamos la relación entre $a_\pm$, a_+, a_-. Aplicando los valores de $\mu_\pm$, μ_+ y μ_-, dados por las ecuaciones (16.35) a (16.37) en la (16.33), obtenemos

$$\nu \mu_\pm^\circ + \nu RT \ln a_\pm = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ + RT(\nu_+ \ln a_+ + \nu_- \ln a_-).$$

De esta ecuación restamos la ecuación (16.39), que se reduce a

$$a_\pm^\nu = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} . \tag{16.41}$$

La actividad iónica media es la media geométrica de las actividades iónicas individuales.

Los diferentes coeficientes de actividad están definidos por las relaciones

$$a_\pm = \gamma_\pm m_\pm ; \tag{16.42}$$

$$a_+ = \gamma_+ m_+ ; \tag{16.43}$$

$$a_- = \gamma_- m_- ; \tag{16.44}$$

† Como estamos empleando molalidades, deberíamos escribir μ^{**} para el valor estándar de μ, pero esto complicaría demasiado el simbolismo.

donde $\gamma_\pm$ es el coeficiente de actividad iónica media, $m_\pm$ es la molalidad iónica media, etc. Empleando los valores de a_+, a_- y a_-, de las ecuaciones (16.42) a (16.44) en la ecuación (16.41), obtenemos

$$\gamma_\pm^\nu m_\pm^\nu = \gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-} m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}.$$

Entonces, se requiere que

$$\gamma_\pm^\nu = \gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}; \tag{16.45}$$

$$m_\pm^\nu = m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}. \tag{16.46}$$

Estas ecuaciones muestran que $\gamma_\pm$ y $m_\pm$ son también medias geométricas de las cantidades iónicas individuales. En función de la molalidad de los electrólitos, tenemos

$$m_+ = \nu_+ m \qquad \text{y} \qquad m_- = \nu_- m,$$

de modo que la molalidad iónica media es

$$m_\pm = (\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m. \tag{16.47}$$

Conociendo la fórmula del electrólito, obtenemos inmediatamente $m_\pm$ en función de m.

■ **EJEMPLO 16.1** En un electrólito 1:1, como el NaCl, o en uno 2:2, como el $MgSO_4$,

$$\nu_+ = \nu_- = 1, \qquad \nu = 2, \qquad m_\pm = m.$$

Si es 1:2, como el Na_2SO_4,

$$\nu_+ = 2, \qquad \nu_- = 1, \qquad \nu = 3, \qquad m_\pm = (2^2 \cdot 1^1)^{1/3} m = \sqrt[3]{4}m = 1{,}587m.$$

La expresión para el potencial químico en función de la actividad iónica media, a partir de las ecuaciones (16.34) y (16.40), es

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a_\pm^\nu. \tag{16.48}$$

Empleando las ecuaciones (16.42) y (16.47), ésta se transforma en

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln [\gamma_\pm^\nu (\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}) m^\nu],$$

que puede expresarse en la forma

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln (\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}) + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_\pm. \tag{16.49}$$

En la ecuación (16.49), el segundo término de la derecha es una constante, hallada por la fórmula del electrólito; el tercer término depende de la molalidad y el cuarto puede determinarse mediante las mediciones de la temperatura de congelación o cualquier otra propiedad coligativa de la solución.

*16.6.1 Descenso de la temperatura de congelación y coeficiente de actividad iónica media

La relación entre el descenso de la temperatura de congelación θ y el coeficiente de actividad media se obtiene fácilmente. Escribiendo la ecuación (16.24) con a para la actividad del *soluto*, tenemos

$$d \ln a = \frac{d\theta}{K_f m}. \tag{16.50}$$

Según lo expuesto en la sección 16.6, tenemos

$$a = a_{\pm}^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} m_{\pm}^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) m^{\nu}.$$

Entonces,

$$d \ln a = \nu \, d \ln m + \nu \, d \ln \gamma_{\pm}. \tag{16.51}$$

De modo que la ecuación (16.50) se transforma en

$$\frac{\nu \, dm}{m} + \nu \, d \ln \gamma_{\pm} = \frac{d\theta}{K_f m}. \tag{16.52}$$

Si la solución fuese ideal, entonces $\gamma_{\pm} = 1$ y la ecuación (16.52) será

$$\begin{aligned} d\theta &= \nu K_f \, dm, \\ \theta &= \nu K_f m, \end{aligned} \tag{16.53}$$

lo cual muestra que el descenso de la temperatura de congelación en una solución muy diluida de un electrólito es el de un no electrólito multiplicado por ν, el número de iones producido por la disociación de un mol del electrólito.

El coeficiente osmótico para una solución electrolítica está definido por

$$\theta = \nu K_f m(1 - j). \tag{16.54}$$

Con esta definición de j, la ecuación (16.52) se transforma, mediante el procedimiento algebraico de la sección 16.4.3 en

$$\ln \gamma_{\pm} = -j - \int_0^m \left(\frac{j}{m}\right) dm, \tag{16.55}$$

que tiene la misma forma que la ecuación (16.26).

En la tabla 16.1 se suministran valores para los coeficientes de actividad media de diferentes electrólitos en agua a 25 °C. En la figura 16.3 aparece una gráfica de $\gamma_{\pm}$ en función de $m^{1/2}$ para diferentes electrólitos en agua a 25 °C.

Los valores de $\gamma_{\pm}$ son casi independientes de la clase de iones del compuesto, en tanto que los compuestos sean del mismo tipo de valencia. Por ejemplo, KCl y NaBr tienen casi los mismos coeficientes de actividad a la misma concentración, al igual que el K_2SO_4 y el $Ca(NO_3)_2$. En la sección 16.7 veremos que la teoría de Debye y Hückel predice que, en

Tabla 16.1
Coeficientes de actividad iónica media de electrólitos fuertes

m	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0
HCl	0,966	0,928	0,904	0,830	0,796	0,758	0,809
NaOH	—	—	—	0,82	—	0,69	0,68
KOH	—	0,92	0,90	0,82	0,80	0,73	0,76
KCl	0,965	0,927	0,901	0,815	0,769	0,651	0,606
NaBr	0,966	0,934	0,914	0,844	0,800	0,695	0,686
H_2SO_4	0,830	0,639	0,544	0,340	0,265	0,154	0,130
K_2SO_4	0,89	0,78	0,71	0,52	0,43	—	—
$Ca(NO_3)_2$	0,88	0,77	0,71	0,54	0,48	0,38	0,35
$CuSO_4$	0,74	0,53	0,41	0,21	0,16	0,068	0,047
$MgSO_4$	—	—	0,40	0,22	0,18	0,088	0,064
$La(NO_3)_3$	—	—	0,57	0,39	0,33		—
$In_2(SO_4)_3$	—	—	0,142	0,054	0,035	—	

Publicado con el permiso de Wendell M. Latimer, *The Oxidations States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*, 2.ª ed. Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, Nueva Jersey, 1952, págs. 354-56.

una solución suficientemente diluida, el coeficiente de actividad iónica media debe depender sólo de las cargas de los iones y de su concentración, pero de ninguna otra de las características individuales de los iones.

Cualquiera de las propiedades coligativas puede utilizarse para determinar los coeficientes de actividad de una sustancia disuelta sea un electrólito o un no electrólito. La disminución del punto de congelación se utiliza bastante, ya que este experimento requiere un equipo menos sofisticado que cualquiera de los otros. Tiene la desventaja de que sólo pueden obtenerse valores de γ cerca del punto de congelación del disolvente. La medición de la presión de vapor no presenta este inconveniente, pero experimentalmente es más difícil de manejar. En el capítulo siguiente se describe el método para obtener los coeficientes de actividad iónica media a partir de mediciones de los potenciales de celdas electroquímicas. El método electroquímico es fácil de manejar experimentalmente y puede utilizarse a cualquier temperatura.

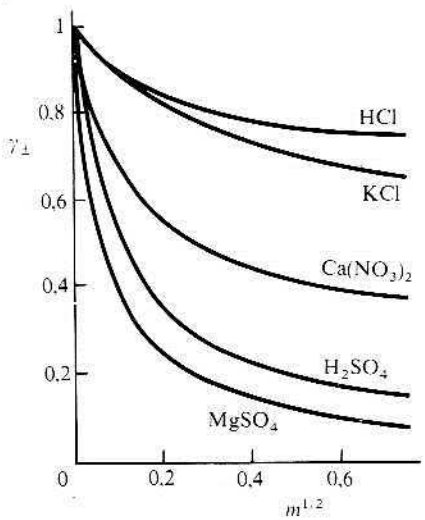


Fig. 16.3 Coeficientes de actividad iónica media en función de $m^{1/2}$.

16.7 TEORIA DE DEBYE-HÜCKEL SOBRE LA ESTRUCTURA DE SOLUCIONES IONICAS DILUIDAS

En este momento es oportuno describir la constitución de las soluciones iónicas con algún detalle. El soluto en soluciones diluidas de no electrólitos se describe termodinámicamente mediante la ecuación

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln m. \tag{16.56}$$

El potencial químico es la suma de dos términos: el primero, μ°, es independiente de la composición y el segundo depende de ella. La ecuación (16.56) es bastante adecuada para la mayoría de los no electrólitos hasta concentraciones de 0,1 m y para muchos otros es apropiada incluso a concentraciones más altas. La expresión simple de la ecuación (16.56) no es adecuada para soluciones electrolíticas, pues las desviaciones son acentuadas incluso a concentraciones de 0,001 m. Esto es cierto aunque modifiquemos la ecuación (16.56) para tener en cuenta los diferentes iones producidos.

Para describir el comportamiento de un electrólito en una solución diluida, el potencial químico debe escribirse en la forma [véase Ec. (16.49)]

$$\mu = \mu^\circ + \nu RT \ln m + \nu RT \ln \gamma_\pm. \tag{16.57}$$

En esta ecuación se ha incluido en μ° el segundo término de la derecha de la ecuación (16.49). El μ° es independiente de la composición, los términos segundo y tercero dependen de ella.

La energía de Gibbs extra, representada por el término $\nu RT \ln \gamma_\pm$ de la ecuación (16.57), corresponde principalmente a la energía de interacción de las cargas eléctricas en los iones. Como en un mol del electrólito hay νN_A iones, esta energía de interacción es, en promedio, $kT \ln \gamma_\pm$ por ion, donde la constante de Boltzmann $k = R/N_A$. Las fuerzas de van der Waals que actúan entre las partículas neutras del disolvente y el no electrólito son débiles y sólo son efectivas a distancias muy pequeñas, mientras que las de Coulomb que actúan entre iones y las que actúan entre iones y moléculas neutras de disolvente, son mucho más fuertes y se hacen sentir a distancias mayores. Esta diferencia en el intervalo de acción explica las acentuadas desviaciones del comportamiento ideal en las soluciones iónicas, incluso a diluciones altas, donde los iones están bastante separados. Nuestro propósito es calcular esta contribución eléctrica a la energía de Gibbs.

Como modelo de la solución electrolítica, imaginemos los iones como esferas conductoras de radio a, con carga eléctrica, sumergidas en un disolvente de permitividad ϵ. Supongamos que la carga del ion es q. Si el ion no estuviese cargado, $q = 0$, su μ podría representarse mediante la ecuación (16.56), pero como está cargado, su μ debe incluir un término extra $kT \ln \gamma_\pm$. El término extra, que tratamos de calcular, debe ser el trabajo necesario para cargar el ion desde $q = 0$ hasta q. Supongamos que el potencial eléctrico en la superficie de la esfera es ϕ_a, una función de q. Por definición, el potencial de la esfera es el trabajo que debe realizarse para traer a la superficie de la esfera, desde el infinito, una unidad de carga positiva; si traemos una carga dq desde el infinito hasta la superficie, el trabajo será $dW = \phi_a dq$. Integrando de 0 a q, obtenemos el trabajo realizado para cargar el ion:

$$W = \int_0^q \phi_a \, dq, \tag{16.58}$$

donde W es la energía extra poseída por el ion en virtud de su carga. La energía de Gibbs de un ion es mayor que la de una partícula neutra en la cantidad W. Esta energía adicional es producto de dos contribuciones:

$$W = W_s + W_i. \tag{16.59}$$

La energía requerida para cargar una esfera *aislada* sumergida en un medio dieléctrico es la *energía propia* de la esfera cargada, W_s. Como W_s no depende de la concentración de los iones, será absorbida en el valor de μ°. La energía adicional fuera de W_s, necesaria para cargar el ion en presencia del resto de iones, es la energía de interacción W_i, cuyo valor depende en buena parte de la concentración de los iones. Es la energía W_i la que identificamos con el término, $kT \ln \gamma_\pm$:

$$kT \ln \gamma_\pm = W_i = W - W_s. \tag{16.60}$$

El potencial de una esfera conductora aislada sumergida en un medio que tiene una permitividad ϵ, está dado por la fórmula de la electrostática clásica: $\phi_a = q/4\pi\epsilon a$. Aplicando este valor en la integral de la ecuación (16.58), obtenemos para W_s

$$W_s = \int_0^q \frac{q}{4\pi\epsilon a}\, dq = \frac{q^2}{8\pi\epsilon a}. \tag{16.61}$$

Teniendo este valor de W_s, podemos obtener un valor para W_i si logramos calcular W. Para calcular W debemos calcular primero ϕ_a [Ec. (16.58)]. Antes de hacer el cálculo podemos esperar razonablemente que W_i será negativa. Consideremos un ion positivo, que atrae iones negativos y repele los positivos. En consecuencia, los iones negativos estarán, en promedio, más cercanos a los iones positivos que los otros iones positivos. Esto, a su vez, le da al ion una energía menor de la que tendría si no estuviese cargado, pero como estamos interesados en la energía relativa de las especies no cargadas, W_i es negativa. En 1923, P. Debye y E. Hückel lograron calcular un valor para ϕ_a. El siguiente es un resumen del método empleado por ellos.

Localizamos el origen de un sistema de coordenadas esféricas en el centro de un ion positivo (Fig. 16.4). Consideremos un punto P a una distancia r del centro del ion. El potencial ϕ en el punto P está relacionado con la densidad de carga ρ, la carga por unidad de volumen según la ecuación de Poisson (véase la derivación en el Apéndice II):

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\phi}{dr}\right) = -\frac{\rho}{\epsilon}. \tag{16.62}$$

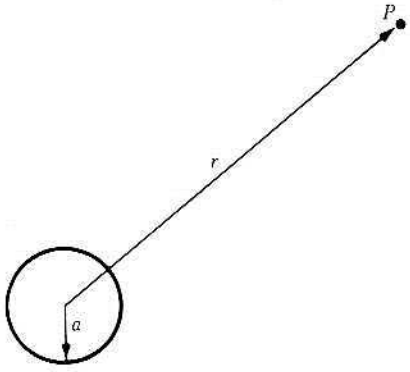


Figura 16.4

Si expresamos ρ como función de ϕ o de r, entonces la ecuación (16.62) puede integrarse para obtener ϕ en función de r, de donde podemos obtener ϕ_a directamente.

Para calcular ρ procedemos de la manera siguiente: sean $\tilde{c}_+$ y $\tilde{c}_-$ las concentraciones de los iones positivos y negativos, respectivamente. Si z_+ y z_- son las valencias (completas con signo) de los iones y e es la magnitud de la carga sobre el electrón, entonces la carga sobre un mol de iones positicos es z_+F, y la carga positiva por unidad de volumen es $\tilde{c}_+ z_+ F$, en la que F es la constante de Faraday, $F = 96\,484{,}56$ C/mol. La densidad de carga ρ es la carga total, positiva más negativa, por unidad de volumen; por tanto,

$$\rho = \tilde{c}_+ z_+ F + \tilde{c}_- z_- F = F(\tilde{c}_+ z_+ + \tilde{c}_- z_-). \tag{16.63}$$

Si el potencial eléctrico en P es ϕ, entonces las energías potenciales de los iones positivos y negativos en P son $ez_+\phi$ y $ez_-\phi$, respectivamente. Debye y Hückel postularon que la distribución de los iones es una distribución de Boltzmann (Sec. 4.13). Entonces,

$$\tilde{c}_+ = \tilde{c}_+^\circ e^{-z_+ e\phi/kT} \qquad \text{y} \qquad \tilde{c}_- = \tilde{c}_-^\circ e^{-z_- e\phi/kT},$$

donde $\tilde{c}_+^\circ$ y $\tilde{c}_-^\circ$ son las concentraciones en la región donde $\phi = 0$, pero donde $\phi = 0$, la distribución es uniforme y la solución debe ser eléctricamente neutra; ρ debe ser cero. Esto exige que

$$\tilde{c}_+^\circ z_+ + \tilde{c}_-^\circ z_- = 0.$$

Reemplazando los valores de $\tilde{c}_+$ y $\tilde{c}_-$ en la ecuación para ρ, obtenemos

$$\rho = F(z_+ \tilde{c}_+^\circ e^{-z_+ e\phi/kT} + z_- \tilde{c}_-^\circ e^{-z_- e\phi/kT}).$$

Suponiendo que $ze\phi/kT \ll 1$, las exponenciales se desarrollan en series; $e^{-x} = 1 - x + \cdots$. Esto reduce ρ a

$$\rho = F\left[\tilde{c}_+^\circ z_+ + \tilde{c}_-^\circ z_- - \frac{e\phi}{kT}(\tilde{c}_+^\circ z_+^2 + \tilde{c}_-^\circ z_-^2)\right].$$

La condición de electroneutralidad se obtiene de los dos primeros términos. Entonces, ya que $e/k = F/R$, tenemos

$$\rho = -\frac{F^2\phi}{RT}\sum_i \tilde{c}_i^\circ z_i^2, \tag{16.64}$$

donde la suma se realiza sobre todos los tipos de iones en la solución, en este caso, dos tipos de iones. Utilizando esta relación, tenemos

$$-\frac{\rho}{\epsilon} = \left(\frac{F^2}{\epsilon RT}\sum_i \tilde{c}_i^\circ z_i^2\right)\phi = \varkappa^2\phi, \tag{16.65}$$

donde hemos definido $\varkappa^2$ como

$$\varkappa^2 \equiv \frac{F^2}{\epsilon RT}\sum_i \tilde{c}_i^\circ z_i^2. \tag{16.66}$$

Utilizando este valor de $-\rho/\epsilon$, la ecuación de Poisson [Ec. (16.62)] se convierte en

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\phi}{dr}\right) - \varkappa^2\phi = 0. \tag{16.67}$$

Si sustituimos $\phi = v/r$ en la ecuación (16.67), ésta se reduce a

$$\frac{d^2v}{dr^2} - \varkappa^2 v = 0, \tag{16.68}$$

cuya solución es†

$$v = Ae^{-\varkappa r} + Be^{\varkappa r},$$

donde A y B son constantes arbitrarias. El valor de ϕ es

$$\phi = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + B\frac{e^{\varkappa r}}{r}. \tag{16.69}$$

Cuando $r \to \infty$, el segundo término de la derecha se aproxima a infinito‡ . El potencial debe permanecer finito a medida que $r \to \infty$, por lo que este segundo término no puede ser parte de la solución física, y entonces hacemos $B = 0$ y obtenemos

$$\phi = A\frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{16.70}$$

Desarrollando los exponenciales en serie y teniendo en cuenta sólo los dos primeros términos, tenemos

$$\phi = A\left(\frac{1-\varkappa r}{r}\right) = \frac{A}{r} - A\varkappa. \tag{16.71}$$

Si la concentración es cero, entonces $\varkappa = 0$, y el potencial en el punto P sería sólo el originado por el ion positivo central, $\phi = z_+e/4\pi\epsilon r$. Pero cuando $\varkappa = 0$, la ecuación (16.71) se reduce a $\phi = A/r$; por tanto, $A = z_+e/4\pi\epsilon$ y la ecuación (16.71) resulta

$$\phi = \frac{z_+e}{4\pi\epsilon r} - \frac{z_+e\varkappa}{4\pi\epsilon}. \tag{16.72}$$

Para $r = a$, tenemos

$$\phi_a = \frac{z_+e}{4\pi\epsilon a} - \frac{z_+e\varkappa}{4\pi\epsilon}. \tag{16.73}$$

Si, con excepción de nuestro ion positivo central, el resto de los iones de la solución están cargados completamente, entonces el trabajo para cargar este ion positivo en presencia del resto es [Ec. (16.58)]

$$W_+ = \int_0^q \phi_a\, dq;$$

† Debe verificarse esto por sustitución y realizar la transformación de la ecuación (16.67) en la (16.18) en detalle.

‡ Verifíquese esto mediante la regla de L'Hôpital.

pero $q = z_+e$, de modo que $dq = e\,dz_+$. Aplicando la ecuación (16.73) para ϕ_a, obtenemos

$$W_+ = \int_0^{z_+} \left(\frac{z_+ e^2}{4\pi\epsilon a} - \frac{z_+ e^2\varkappa}{4\pi\epsilon}\right) dz_+ = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon a} - \frac{e^2\varkappa}{4\pi\epsilon}\right) \int_0^{z_+} z_+\, dz_+,$$

$$W_+ = \frac{(z_+ e)^2}{8\pi\epsilon a} - \frac{(z_+ e)^2\varkappa}{8\pi\epsilon}, \tag{16.74}$$

donde el primer término es la energía propia $W_{s,+}$ y el segundo es la energía de interacción $W_{i,+}$, la energía de Gibbs extra de un solo ion positivo debido a la presencia de los otros. Utilizando la ecuación (16.60), tenemos

$$kT \ln \gamma_+ = -\frac{(z_+ e)^2\varkappa}{8\pi\epsilon}. \tag{16.75}$$

Para un ion negativo, obtendríamos

$$kT \ln \gamma_- = -\frac{(z_- e)^2\varkappa}{8\pi\epsilon}. \tag{16.76}$$

El coeficiente de actividad iónica media puede calcularse utilizando la ecuación (16.45):

$$\gamma_\pm^\nu = \gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}.$$

Aplicando logaritmos, obtenemos

$$\nu \ln \gamma_\pm = \nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_-.$$

Empleando las ecuaciones (16.74) y (16.75), ésta se transforma en

$$\nu \ln \gamma_\pm = -\frac{e^2\varkappa}{8\pi\epsilon kT}(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2).$$

Como el electrólito en sí mismo es eléctricamente neutro, debemos tener

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0;$$

Multiplicando por z_+: $\quad \nu_+ z_+^2 = -\nu_- z_+ z_-$

Multiplicando por z_-: $\quad \nu_- z_-^2 = -\nu_+ z_+ z_-$

Sumando: $\quad \nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = -(\nu_+ + \nu_-) z_+ z_- = -\nu z_+ z_-.$

Empleando este resultado, obtenemos finalmente:

$$\ln \gamma_\pm = \frac{e^2\varkappa}{8\pi\epsilon kT} z_+ z_- = \frac{F^2\varkappa}{8\pi\epsilon N_A RT} z_+ z_-. \tag{16.77}$$

Pasando a logaritmos decimales e incluyendo el valor de $\varkappa$ de la ecuación (16.66), obtenemos

$$\log_{10} \gamma_\pm = \frac{1}{(2{,}303)8\pi N_A} \left(\frac{F^2}{\epsilon RT}\right)^{3/2} \left(\sum_i \tilde{c}_i z_i^2\right)^{1/2} z_+ z_-. \tag{16.78}$$

La fuerza iónica, I_c, está definida por

$$I_c = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2 \tag{16.79}$$

donde c_i es la concentración del i-ésimo ion en mol/l. Como $\tilde{c}_i^\circ = (1000\ \text{l/m}^3)c_i$, tenemos

$$\sum_i \tilde{c}_i^\circ z_i^2 = (1000\ \text{l/m}^3)\sum_i c_i z_i^2 = 2(1000\ \text{l/m}^3)I_c.$$

Por último, obtenemos

$$\log_{10}\gamma_\pm = \left[\frac{(2000\ \text{l/m}^3)^{1/2}}{(2{,}303)8\pi N_A}\left(\frac{F^2}{\epsilon RT}\right)^{3/2}\right] z_+ z_- I_c^{1/2} \tag{16.80}$$

El factor entre corchetes contiene sólo constantes universales y los valores de ϵ y T. Para un medio continuo, $\epsilon = \epsilon_r\epsilon_0$, donde ϵ_r es la constante dieléctrica del medio. Introduciendo los valores de las constantes, obtenemos

$$\log_{10}\gamma_\pm = \frac{(1{,}8248 \times 10^6\ \text{K}^{3/2}\ \text{l}^{1/2}/\text{mol}^{1/2})}{(\epsilon_r T)^{3/2}} z_+ z_- I_c^{1/2}. \tag{16.81}$$

En agua a 25 °C, $\epsilon_r = 78{,}54$; por tanto, tenemos

$$\log_{10}\gamma_\pm = (0{,}5092\ \text{l}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}) z_+ z_- I_c^{1/2}. \tag{16.82}$$

Cualquiera de las ecuaciones (16.81) o (16.82) es la *ley límite de Debye-Hückel*. La ley límite predice que el logaritmo del coeficiente de actividad iónica media es una función lineal de la raíz cuadrada de la fuerza iónica y que la pendiente de la línea debe ser proporcional al producto de las valencias de los iones positivos y negativos. (La pendiente es negativa, ya que z_- es negativa.) Estas predicciones han sido confirmadas experimentalmente en soluciones diluidas de electrólitos fuertes. La figura 16.5 muestra la variación del

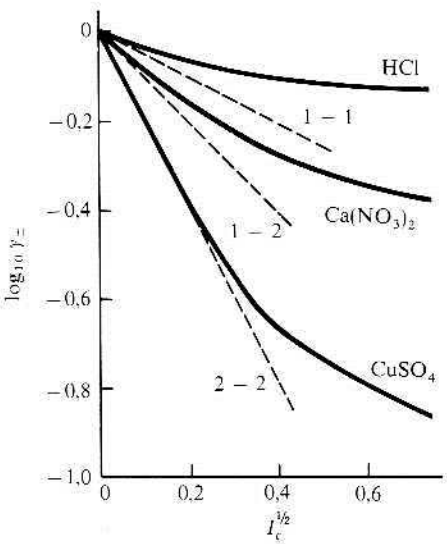


Fig. 16.5 $\log_{10}\gamma_\pm$ *versus* $I_c^{1/2}$.

$\log_{10} \gamma_\pm$ con I_c; las curvas de trazo continuo son los datos experimentales; las líneas discontinuas son los valores predichos por la ley límite [Ec. (16.82)].

Las aproximaciones requeridas por la teoría limitan su validez a soluciones muy diluidas. En la práctica, las desviaciones de la ley límite se hacen muy notorias en el intervalo de concentración de 0,005 de 0,01 mol/l. Se han desarrollado ecuaciones más precisas que extienden la teoría a concentraciones un poco más altas. Sin embargo, hasta el momento no hay ninguna ecuación teórica satisfactoria que pueda predecir el comportamiento en soluciones de concentraciones mayores que 0,01 mol/l.

La teoría de Debye-Hückel suministra un cuadro preciso del comportamiento límite del coeficiente de actividad en soluciones iónicas diluidas. Además, proporciona una visión de la estructura de la solución iónica. Hemos aludido al hecho de que los iones negativos se agrupan más cerca de los iones positivos y que los iones positivos son repelidos. En este sentido, cada ion está rodeado de iones con carga opuesta. La carga total en esta atmósfera es igual, pero de signo contrario a la del ion. El radio medio de la atmósfera iónica está dado por $1/\varkappa$, que se denomina *longitud de Debye*. Como $\varkappa$ es proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica, cuando esta última es grande, la atmósfera se encuentra más cerca del ion que para valores pequeños. Este concepto de atmósfera iónica y las matemáticas asociadas a ella, han sido extraordinariamente útiles en el análisis de muchos aspectos del comportamiento de las soluciones electrolíticas.

El concepto de atmósfera iónica puede hacerse más evidente calculando la densidad de carga en función de la distancia al ion. Combinando la expresión final para la densidad de carga en función de ϕ, con la ecuación (16.70) y el valor de A, obtenemos

$$\rho = -\frac{z_+ e\varkappa^2}{4\pi}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \tag{16.83}$$

La carga total contenida en una capa esférica limitada por esferas de radios r y $r + dr$, es la densidad de carga multiplicada por el volumen de la capa, $4\pi r^2\, dr$:

$$-z_+ e\varkappa^2 r e^{-\varkappa r}\, dr.$$

Integrando esta cantidad entre cero e infinito, obtenemos la carga total en la atmósfera, $-z_+ e$. Llamaremos $f(r)$ a la fracción de esta carga total que se encuentra en la capa esférica, por unidad de anchura dr de la capa. Entonces,

$$f(r) = \varkappa^2 r e^{-\varkappa r}. \tag{16.84}$$

La función $f(r)$ es la función de distribución para la carga en la atmósfera. La gráfica de $f(r)$ *versus* r se indica en la figura 16.6. El máximo de la curva aparece en $r_{máx} = 1/\varkappa$, la

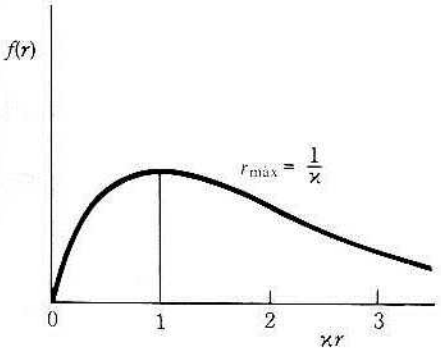


Fig. 16.6 Distribución de carga en la atmósfera iónica.

longitud de Debye. En un electrólito de valencia simétrica, 1:1, 2:2, etc., podemos decir que $f(r)$ representa la probabilidad por unidad de anchura dr de encontrar al ion que equilibra la carga en la capa esférica a una distancia r del ion central. En soluciones de fuerza iónica grande, el ion que equilibra al ion central está bastante cerca, $1/\varkappa$ es pequeño. A fuerzas iónicas bajas, $1/\varkappa$ es grande y estará alejado.

16.8 EQUILIBRIO EN SOLUCIONES IONICAS

De acuerdo con la ley límite de Debye-Hückel [Ec. (16.78)], encontramos un valor negativo de $\ln \gamma_\pm$ que confirma el argumento físico según el cual la energía de Gibbs de un ion en una solución electrolítica, disminuye al interactuar con otros iones. Esta disminución de la energía de Gibbs significa que el ion es más estable en solución que cuando no está cargado. La estabilidad extra se mide por el término $kT \ln \gamma_\pm$ en la expresión para el potencial químico. Ahora examinaremos las consecuencias de esta estabilidad extra en dos casos sencillos: la ionización de un ácido débil y la solubilidad de una sal ligeramente soluble.

Consideremos el equilibrio en la disociación del ácido débil, HA:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-.$$

La constante de equilibrio es el cociente de las actividades,

$$K = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}. \tag{16.85}$$

Por definición, tenemos

$$a_{H^+} = \gamma_+ m_{H^+}, \qquad a_{A^-} = \gamma_- m_{A^-}, \qquad a_{HA} = \gamma_{HA} m_{HA},$$

de modo que

$$K = \left(\frac{\gamma_+ \gamma_-}{\gamma_{HA}}\right) \frac{m_{H^+} m_{A^-}}{m_{HA}} = \frac{\gamma_\pm^2}{\gamma_{HA}} \frac{m_{H^+} m_{A^-}}{m_{HA}},$$

donde hemos empleado la relación $\gamma_+ \gamma_- = \gamma_\pm^2$. Si la molalidad total del ácido es m y el grado de disociación es α, entonces

$$m_{H^+} = \alpha m, \qquad m_{A^-} = \alpha m, \qquad m_{HA} = (1 - \alpha)m.$$

Luego,

$$K = \frac{\gamma_\pm^2 \alpha^2 m}{\gamma_{HA}(1 - \alpha)}. \tag{16.86}$$

Si la solución es diluida, podemos hacer $\gamma_{HA} = 1$, debido a que HA es una especie sin carga. Por otra parte, si K es pequeña, $1 - \alpha \approx 1$. Entonces, la ecuación (16.86) será

$$\alpha = \left(\frac{K}{m}\right)^{1/2} \frac{1}{\gamma_\pm}. \tag{16.87}$$

Si ignoramos las interacciones iónicas, podríamos hacer $\gamma_\pm = 1$ y calcular $\alpha_0 = (K/m)^{1/2}$. Entonces, la ecuación (16.87) se reduce a

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{\gamma_\pm}. \tag{16.88}$$

Según la ley límite, $\gamma_\pm < 1$; por tanto, el valor correcto de α, dado por la ecuación (16.88), es mayor que el valor α_0, que ignora las interacciones iónicas. La estabilización de los iones por la presencia de los otros, desplaza el equilibrio hacia la producción de más iones, por tanto, aumenta el grado de disociación.

Si la solución está lo suficientemente diluida en iones, puede obtenerse $\gamma_\pm$ mediante la ley límite [Ec. (16.82)], que se expresa para un electrólito 1:1 como

$$\gamma_\pm = 10^{-0,51(\alpha_0 m)^{1/2}} = e^{-1,17(\alpha_0 m)^{1/2}},$$

donde la fuerza iónica $I_c = \alpha_0 m$. (Hemos ignorado la diferencia entre c y m.) Los valores de α_0 pueden usarse para calcular I_c, ya que α y α_0 no son muy diferentes. Usando esta expresión, la ecuación (16.88) se convierte en

$$\alpha = \alpha_0 e^{1,17(\alpha_0 m)^{1/2}} = \alpha_0[1 + 1,17(\alpha_0 m)^{1/2}].$$

En la última igualdad, la exponencial se ha desarrollado en serie. El cálculo para ácido acético 0,1 molal, $K = 1,75 \times 10^{-5}$, muestra que el grado de disociación aumenta alrededor del 4 %. El efecto es débil porque la disociación no produce muchos iones.

Si añadimos gran cantidad de un electrólito inerte, es decir, que no contenga ni H^+ ni A^-, a la solución del ácido débil, se produce un efecto comparativamente grande en la disociación. Consideremos, por ejemplo, una solución de un ácido débil en 0,1 m de KCl. La fuerza iónica de esta solución es demasiado grande para emplear la ley límite, pero puede estimarse el valor de $\gamma_\pm$ a partir de la tabla 16.1. La tabla muestra que, para electrólitos del tipo 1:1, el valor de $\gamma_\pm$ es aproximadamente 0,8 en una solución 0,1 molal. Puede suponerse que éste es un valor razonable para los iones H^+ y A^- en la solución 0,1 molal de KCl. Luego, según la ecuación (16.88),

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{0,8} = 1,25\alpha_0.$$

Por tanto, la presencia de gran cantidad de electrólito inerte ejerce una apreciable influencia, *efecto salino*, en el grado de disociación. El efecto salino es mayor cuanto más grande sea la concentración del electrólito.

Considérese el equilibrio de una sal ligeramente soluble, como cloruro de plata, con sus iones:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-.$$

La constante del producto de solubilidad es

$$K_{ps} = a_{Ag^+} a_{Cl^-} = (\gamma_+ m_+)(\gamma_- m_-).$$

Si s es la solubilidad de la sal en moles por kilogramo de agua, entonces $m_+ = m_- = s$ y

$$K_{ps} = \gamma_\pm^2 s^2.$$

Si s_0 es la solubilidad calculada sin tener en cuenta la interacción iónica, entonces $s_0^2 = K_{ps}$ y tenemos

$$s = \frac{s_0}{\gamma_\pm}, \tag{16.89}$$

lo cual muestra que la solubilidad aumenta debido a la interacción iónica. Mediante el mismo razonamiento utilizado para analizar la disociación de un ácido débil, podemos demostrar que en una solución 0,1 molal de un electrólito inerte, por ejemplo, KNO_3, la solubilidad se aumentaría en un 25 %. Este aumento de la solubilidad producido por un electrólito inerte se denomina algunas veces «efecto de salado». El efecto de un electrólito inerte en la solubilidad de una sal como $BaSO_4$, sería mucho mayor debido a las cargas más grandes en los iones Ba^{2+} y SO_4^{2-}. El efecto salino producido por un electrólito inerte en la solubilidad, no debe confundirse con la *disminución* de la solubilidad causada por un electrólito que contiene un ion común con la sal ligeramente soluble. Además de actuar en sentido contrario, el efecto del «ion común» es enorme comparado con el efecto de un electrólito inerte.

PREGUNTAS

16.1 ¿Qué es la actividad? ¿Cuál es su relación y en qué se distingue de la concentración?

16.2 ¿Cuál es la dirección de la influencia de la no idealidad (por ejemplo, desviaciones positivas de la ley de Raoult) sobre a) la disminución de la temperatura de congelación, b) el aumento de la temperatura de ebullición y c) la presión osmótica, comparadas con el caso de la solución ideal?

16.3 ¿Por qué las desviaciones de la idealidad empiezan a ocurrir a concentraciones mucho más bajas para soluciones electrolíticas que para soluciones no electrolíticas?

16.4 Expónganse e interprétense las tendencias de la longitud de Debye cuando aumenta a) la temperatura, b) la constante dieléctrica y c) la fuerza iónica.

16.5 ¿Cuál es el orden correcto de los electrólitos inertes siguientes en función del mayor aumento de la disociación del ácido acético: 0,01 molal de NaCl, 0,001 molal de KBr, 0,01 molal de $CuCl_2$?

PROBLEMAS

16.1 El valor *aparente* de K_f en soluciones de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) a varias concentraciones es

m/(mol/kg)	0,10	0,20	0,50	1,00	1,50	2,00
K_f/(K kg/mol)	1,88	1,90	1,96	2,06	2,17	2,30

a) Calcúlese la actividad del agua en cada solución.
b) Calcúlese el coeficiente de actividad del agua en cada solución.
c) Grafíquense los valores de a y γ en función de la fracción mol de agua en la solución.
d) Calcúlense la actividad y el coeficiente de actividad de la sacarosa en una solución 1 molal.

16.2 La constante de la ley de Henry para el cloroformo en acetona a 35,17 °C es 0,199 si la presión de vapor se expresa en atm y la concentración del cloroformo en fracción mol. La presión parcial del cloroformo a varios valores de fracción mol es:

x_{CHCl_3}	0,059	0,123	0,185
p_{CHCl_3}/mmHg	9,2	20,4	31,9

Si $a = \gamma x$ y $\gamma \to 1$ cuando $x \to 0$, calcúlense los valores de a y γ para el cloroformo en las tres soluciones.

16.3 A las mismas concentraciones que en el problema 16.2, las presiones parciales de acetona son 323,2, 299,3 y 275,4 mmHg, respectivamente. La presión de vapor de la acetona pura es 344,5 mmHg. Calcúlense las actividades de la acetona y los coeficientes de actividad en estas tres soluciones ($a = \gamma x$, $\gamma \to 1$ cuando $x \to 1$).

16.4 El equilibrio líquido-vapor en el sistema alcohol isopropílico-benceno, se estudió sobre un intervalo de concentraciones a 25 °C. Puede suponerse al vapor como ideal. Sea x_1 la fracción mol del alcohol isopropílico en el líquido y p_1 la presión parcial del alcohol en el vapor. Los datos son:

x_1	1,000	0,924	0,836
p_1/mmHg	44,0	42,2	39,5

a) Calcúlese la actividad racional del alcohol isopropílico a $x_1 = 1{,}000$, $x_1 = 0{,}924$ y $x_1 = 0{,}836$.
b) Calcúlese el coeficiente de actividad racional del alcohol isopropílico a las tres composiciones de a).
c) A $x_1 = 0{,}836$, calcúlese la cantidad en que el potencial químico del alcohol difiere de su valor en una solución ideal.

16.5 Una solución binaria líquida regular está definida por la ecuación

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i + w(1 - x_i)^2,$$

donde w es una constante.

a) ¿Cuál es el significado de la función μ_i°?
b) Exprésese $\ln \gamma_i$ en función de w, γ_i es el coeficiente de actividad racional.
c) A 25 °C, $w = 324$ J/mol para mezclas de benceno y tetracloruro de carbono. Calcúlese γ para CCl_4 en soluciones con $x_{CCl_4} = 0$, 0,25, 0,50, 0,75 y 1,0.

16.6 La disminución de la temperatura de congelación de soluciones de etanol está dada por

m/(mol/kg H_2O)	θ/K	m/(mol/kg H_2O)	θ/K
0,074 23	0,137 08	0,134 77	0,248 21
0,095 17	0,175 52	0,166 68	0,306 54
0,109 44	0,201 72	0,230 7	0,423 53

Calcúlense la actividad y el coeficiente de actividad del etanol en soluciones 0,10 y 0,20 molal.

16.7 La disminución del punto de congelación de soluciones acuosas de NaCl es:

m/(mol/kg)	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
θ/K	0,003676	0,007322	0,01817	0,03606	0,07144	0,1758	0,3470

a) Calcúlese el valor de j para cada una de estas soluciones.
b) Grafíquese j/m en función de m, y hállese $-\log_{10}\gamma_{\pm}$ para cada solución. $K_f = 1{,}8597$ K kg/mol. A partir de la ley límite de Debye-Hückel, puede demostrarse que $\int_0^{0{,}001} (j/m)\, dm = 0{,}0226$. [G. Scatchard y S. S. Prentice, *J.A.C.S.*, **55**: 4355 (1933).]

16.8 A partir de los datos de la tabla 16.1, calcúlense la actividad del electrólito y la actividad media de los iones en soluciones 0,1 molal de
a) KCl, b) H_2SO_4, c) $CuSO_4$, d) $La(NO_3)_3$, e) $In_2(SO_4)_3$.

16.9 a) Calcúlese la molalidad iónica media, $m_{\pm}$, en soluciones 0,05 molal de $Ca(NO_3)_2$, NaOH, $MgSO_4$, $AlCl_3$.
b) ¿Cuál es la fuerza iónica de cada una de las soluciones en a)?

16.10 Utilizando la ley límite, calcúlese el valor de $\gamma_{\pm}$ en soluciones 10^{-4} y 10^{-3} molal de HCl, $CaCl_2$ y $ZnSO_4$ a 25 °C.

16.11 Calcúlense los valores de $1/\varkappa$ a 25 °C para soluciones 0,01 y 1 molal de KBr. Para el agua, $\epsilon_r = 78{,}54$.

16.12 a) ¿Cuál es la probabilidad total de encontrar al ion que equilibra a una distancia mayor que $1/\varkappa$ del ion central?
b) ¿Cuál es el radio de la esfera alrededor del ion central tal que la probabilidad de encontrar al ion que lo equilibra dentro de la esfera es 0,5?

16.13 A 25 °C, la constante de disociación del ácido acético es $1{,}75 \times 10^{-5}$. Utilizando la ley límite, calcúlese el grado de disociación en soluciones 0,010, 0,10 y 1,0 molal. Compárense estos valores con el valor obtenido ignorando la interacción iónica.

16.14 Estímese el grado de disociación de una solución 0,10 molal de ácido acético, $K = 1{,}75 \times 10^{-5}$, en soluciones 0,5 molal de KCl, 0,5 molal de $Ca(NO_3)_2$ y 0,5 molal de $MgSO_4$.

16.15 Para el cloruro de plata a 25 °C, $K_{ps} = 1{,}56 \times 10^{-10}$. Usando los datos de la tabla 16.1, estímese la solubilidad del AgCl en soluciones 0,001, 0,01 y 1,0 molal de KNO_3. Grafíquese $\log_{10} s$ en función de $m^{1/2}$.

16.16 Estímese la solubilidad de $BaSO_4$, $K_{ps} = 1{,}08 \times 10^{-10}$, en soluciones a) 0,1 molal de NaBr y b) 0,1 molal de $Ca(NO_3)_2$.

17

Equilibrio en celdas electroquímicas

17.1 INTRODUCCION

Una celda electroquímica es un dispositivo que puede producir trabajo eléctrico en el entorno. Por ejemplo, la pila seca comercial es un cilindro sellado con dos terminales de conexión. Un terminal está marcado con el signo menos y el otro con el signo más. Si conectamos los dos terminales a un motor pequeño, los electrones fluyen a través del motor desde el terminal negativo al positivo de la celda. Se produce trabajo en el entorno y en el interior de la celda tiene lugar una reacción química, la *reacción de la celda*. Según la ecuación (10.14), el trabajo eléctrico producido, W_{el}, es menor o igual que la disminución en la energía de Gibbs de la reacción de la celda, $-\Delta G$.

$$W_{el} \leq -\Delta G. \tag{17.1}$$

Antes de continuar con el desarrollo termodinámico, nos detendremos para ver algunos fundamentos de electrostática.

17.2 DEFINICIONES

El potencial eléctrico de un punto en el espacio se define como el trabajo realizado para traer una unidad de carga positiva desde el infinito, donde el potencial eléctrico es cero, hasta el punto en cuestión. Por tanto, si ϕ es el potencial eléctrico en el punto y W es el trabajo requerido para traer una carga Q desde el infinito al punto, entonces

$$\phi = \frac{W}{Q}. \tag{17.2}$$

Análogamente, si ϕ_1 y ϕ_2 son los potenciales eléctricos de dos puntos en el espacio y W_1 y W_2 son las cantidades de trabajo correspondientes necesarias para traer la carga Q a estos puntos, tendremos

$$W_1 + W_{12} = W_2, \tag{17.3}$$

donde W_{12} es el trabajo para llevar a Q del punto 1 al 2. Esta relación es válida porque el campo eléctrico es conservativo. Por tanto, se necesita la misma cantidad de trabajo para llevar la carga Q hasta el punto 2, tanto si la llevamos directamente, W_2, como si la llevamos primero al punto 1 y luego al punto 2, $W_1 + W_{12}$. De aquí que $W_{12} = W_2 - W_1$ y, según la ecuación (17.2),

$$\phi_2 - \phi_1 = \frac{W_{12}}{Q}. \tag{17.4}$$

La diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos es el trabajo realizado al llevar una carga positiva unitaria del punto 1 al 2.

Aplicando la ecuación (17.4) a la transferencia de una carga infinitesimal, obtenemos el elemento de trabajo realizado sobre el sistema

$$W_{12} = -dW_{el} = \mathscr{E}\, dQ, \tag{17.5}$$

donde $\mathscr{E}$ expresa la diferencia de potencial $\phi_2 - \phi_1$ y dW_{el} es el trabajo *producido*.

17.3 POTENCIAL QUIMICO DE ESPECIES CARGADAS

La tendencia de escape de una partícula cargada, un ion o un electrón, en una fase, depende del potencial eléctrico de la fase. Evidentemente, si imprimimos a una pieza metálica un alto potencial eléctrico negativo, aumentará la tendencia de escape de las partículas negativas. Para encontrar la relación entre el potencial eléctrico y la tendencia de escape, el potencial químico, consideramos un sistema de dos esferas M y M′ del mismo metal con potenciales eléctricos ϕ y ϕ'. Si transferimos cierto número de electrones con carga, dQ, de M a M′, el trabajo realizado estará dado por la ecuación (17.4): $-dW_{el} = (\phi' - \phi)\, dQ$. El trabajo *producido* es dW_{el}. Si la transferencia se hace en forma reversible, entonces, según la ecuación (10.13), el trabajo producido es igual a la disminución de energía de Gibbs del sistema, $dW_{el} = -dG$, de modo que

$$dG = (\phi' - \phi)\, dQ.$$

Pero, en función del potencial químico de los electrones, $\tilde{\mu}_{e^-}$, si se transfiriesen dn moles de electrones, tendríamos

$$dG = \tilde{\mu}'_{e^-}\, dn - \tilde{\mu}_{e^-}\, dn.$$

Los dn moles de electrones llevan una carga negativa $dQ = -F\, dn$, donde F es la carga por mol de electrones, $F = 96\,484{,}56$ C/mol. Las dos ecuaciones, una vez divididas por dn, dan

$$\tilde{\mu}'_{e^-} - \tilde{\mu}_{e^-} = -F(\phi' - \phi),$$

que puede reordenarse así:

$$\tilde{\mu}_{e^-} = \tilde{\mu}'_{e^-} + F\phi' - F\phi.$$

Sea μ_{e^-} el potencial químico de los electrones en M cuando ϕ es cero; entonces, $\mu_{e^-} = \tilde{\mu}'_{e^-} + F\phi'$. Restando esta ecuación de la precedente, obtenemos

$$\tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - F\phi. \tag{17.6}$$

La ecuación (17.6) es la relación entre la tendencia de escape de los electrones, $\tilde{\mu}_{e^-}$, en una fase y el potencial eléctrico de la fase, ϕ. La tendencia de escape es una función lineal de ϕ. Obsérvese que la ecuación (17.6) establece que si ϕ es negativo, $\tilde{\mu}_{e^-}$ es mayor que cuando ϕ es positivo.

Mediante un argumento análogo, puede demostrarse que para cualquier tipo de especie cargada en una fase,

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F\phi, \tag{17.7}$$

donde z_i es la carga de la especie. Para electrones, $z_{e^-} = -1$, de modo que la ecuación (17.7) se reduciría a la ecuación (17.6). La ecuación (17.7) divide en dos términos el potencial químico $\tilde{\mu}_i$ de una especie cargada. El primer término, μ_i, es la contribución «química» a la tendencia de escape. La contribución química es producida por el medio químico en el cual se encuentra la especie cargada y es la misma en dos fases de igual composición química, ya que es función sólo de T, p y la composición. El segundo término, $z_i F\phi$, es la contribución «eléctrica» a la tendencia de escape; depende de la condición eléctrica de la fase expresada por el valor de ϕ. Dado que es conveniente dividir el potencial químico en estas dos contribuciones, se ha introducido $\tilde{\mu}_i$, el *potencial electroquímico*, a fin de preservar μ_i para el potencial químico ordinario.

17.3.1 Convenciones para el potencial químico de especies cargadas

IONES EN SOLUCION ACUOSA

Para iones en soluciones acuosas, hacemos $\phi = 0$ en la solución, entonces $\tilde{\mu}_i = \mu_i$ y podemos usar el μ_i ordinario para esos iones. Esta suposición es justificada, pues el valor de ϕ en la solución electrolítica se cancelará en nuestros cálculos. No tenemos manera de determinar su valor, en consecuencia, podemos igualarlo a cero y simplificar un poco el proceso algebraico.

ELECTRONES EN METALES

En las partes metálicas de nuestro sistema no podemos eliminar el potencial eléctrico, dado que con frecuencia comparamos los potenciales eléctricos de dos alambres diferentes de la misma composición (los dos terminales de la celda). Sin embargo, es evidente que la división del potencial químico en una parte «química» y una parte «eléctrica», dentro de una pieza *única* de metal, es puramente arbitraria, justificada sólo por la conveniencia. Como la parte «química» de la tendencia de escape proviene de las interacciones de las partículas cargadas eléctricamente que componen cualquier porción de materia, no hay forma de determinar en una porción única de materia dónde cesa la parte «química» y dónde comienza la parte «eléctrica».

Para hacer la división arbitraria de $\tilde{\mu}_i$ lo más conveniente posible, le asignamos a la parte «química» del $\tilde{\mu}_{e^-}$ de cada metal el valor más adecuado, cero. Por tanto, para cada metal, por convención,

$$\mu_{e^-} = 0. \tag{17.8}$$

Así, para electrones de cualquier metal, la ecuación (17.6) se transforma en

$$\tilde{\mu}_{e^-} = -F\phi. \tag{17.9}$$

IONES EN METALES PUROS

La definición arbitraria implícita en la ecuación (17.9), simplifica la forma del potencial químico del ion metálico en un metal. En cualquier metal existe un equilibrio entre los átomos del metal M, los iones metálicos M^{z+} y los electrones:

$$M \rightleftharpoons M^{z+} + ze^-.$$

La condición de equilibrio es

$$\mu_M = \tilde{\mu}_{M^{z+}} + z\tilde{\mu}_{e^-}.$$

Aplicando la ecuación (17.7) para $\tilde{\mu}_{M^{z+}}$ y la ecuación (17.9) para μ_{e^-}, obtenemos

$$\mu_M = \mu_{M^{z+}} + zF\phi - zF\phi, \quad \text{o bien} \quad \mu_M = \mu_{M^{z+}}.$$

Para un metal *puro* a 1 atm y 25 °C, tenemos $\mu^\circ_M = \mu^\circ_{M^{z+}}$; de acuerdo con nuestra convención preliminar de que $\mu^\circ = 0$ para elementos en estas condiciones, obtenemos

$$\mu^\circ_{M^{z+}} = 0. \tag{17.10}$$

La parte «química» de la tendencia de escape del ion metálico es cero en un metal puro en condiciones estándar, entonces, empleando la ecuación (17.7),

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}} = zF\phi. \tag{17.11}$$

Las ecuaciones (17.9) y (17.11) son los valores convencionales del potencial químico de los electrones y los iones metálicos en *cualquier metal puro*.

ELECTRODO ESTANDAR DE HIDROGENO

Una pieza de platino en contacto con hidrógeno gaseoso a fugacidad uno y con una solución ácida en la cual el ion hidrógeno tiene actividad uno, se denomina electrodo estándar de hidrógeno (EEH). Al potencial eléctrico del EEH se le asigna el valor convencional, cero.

$$\phi^\circ_{H^+,H_2} = \phi_{EEH} = 0. \tag{17.12}$$

Como mostraremos más adelante, esta elección implica que la energía de Gibbs estándar del ion hidrógeno en solución acuosa es cero.

$$\mu^\circ_{H^+} = 0. \tag{17.13}$$

Esto da un valor de referencia con el cual podemos medir la energía de Gibbs de cualquier otro ion en solución acuosa.

RESUMEN DE CONVENCIONES Y ESTADOS ESTANDAR ($T = 298{,}15$ K; $p = 1$ atm)

Elementos en su estado de agregación estable:

Estado estándar $\mu^\circ_{\text{elementos}} = 0$

Partículas cargadas:

Forma general $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_iF\phi$ (17.7)

a) Iones en solución acuosa $\phi_{aq} = 0$

Estado estándar $\mu^\circ_{H^+} = 0$ (17.13)

Forma general $\tilde{\mu}_i = \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$

b) Electrones en cualquier metal				
Estado estándar	$\tilde{\mu}_{e^-(EEH)} = 0$	o bien	$\phi_{EEH} = 0$	(17.12)
Forma general	$\tilde{\mu}_{e^-} = -F\phi$			(17.9)
c) Iones en un metal puro				
Estado estándar	$\mu^{\circ}_{M^{z+}} = 0$			(17.10)
Forma general	$\tilde{\mu}_{M^{z+}} = zF\phi$			(17.11)

17.4 DIAGRAMAS DE CELDA

La celda electroquímica se representa mediante un diagrama que muestra tanto la forma oxidada y reducida de la sustancia electroactiva, como cualquier otra especie que pueda estar involucrada en la reacción del electrodo. Los electrodos metálicos (o colectores metálicos inertes) se colocan en los extremos del diagrama; las sustancias insolubles y/o gases se colocan en posiciones interiores adyacentes a los metales y las especies solubles se colocan en la región media del diagrama. En un diagrama completo se describen los estados de agregación de todas las sustancias y se proporcionan las concentraciones o actividades de todos los materiales solubles. En un diagrama abreviado puede omitirse parte de esta información cuando no sea necesaria y si no son probables los mal entendidos. Una frontera de fase se indica con una línea vertical; una línea vertical discontinua indica la unión entre dos fases líquidas miscibles, dos líneas verticales discontinuas indican la unión entre dos fases líquidas miscibles donde se ha eliminado el potencial de unión. (A menudo se utiliza un puente salino, como un gel de agar saturado con KCl, entre las soluciones para eliminar el potencial de unión.) Se separan con comas las diferentes especies solubles en la misma fase. Los ejemplos siguientes ilustran estas convenciones.

Completo $\quad Pt_I(s)|Zn(s)|Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}} = 0{,}35)\,\vdots\vdots\,Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}} = 0{,}49)|Cu(s)|Pt_{II}(s)$

Abreviado $\quad Zn|Zn^{2+}\,\vdots\vdots\,Cu^{2+}|Cu$

Completo $\quad Pt|H_2(g, p = 0{,}80)|H_2SO_4(aq, a = 0{,}42)|Hg_2SO_4(s)|Hg(l)$

Abreviado $\quad Pt|H_2|H_2SO_4(aq)|Hg_2SO_4(s)|Hg$

Completo $\quad Ag(s)|AgCl(s)|FeCl_2(m = 0{,}540), FeCl_3(m = 0{,}221)|Pt$

Abreviado $\quad Ag|AgCl(s)|FeCl_2(aq), FeCl_3(aq)|Pt$

17.5 CELDA DE DANIELL

Considérese la celda electroquímica, la celda de Daniell, mostrada en la figura 17.1. Consiste en dos sistemas de electrodo —dos *medias celdas*— separadas por un puente salino que evita que las soluciones se mezclen pero permite el flujo de corriente entre los dos compartimientos. Cada media celda consiste en un metal, cinc o cobre, inmerso en una solución de una sal muy soluble del metal tal como $ZnSO_4$ o $CuSO_4$. Los electrodos están conectados al exterior mediante dos alambres de platino. El diagrama de la celda es

$$Pt_I(s)|Zn(s)|Zn^{2+}(aq)\,\vdots\vdots\,Cu^{2+}(aq)|Cu(s)|Pt_{II}(s).$$

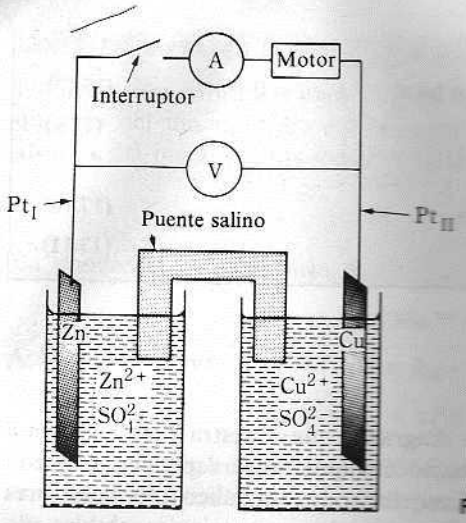


Fig. 17.1 Celda de Daniell.

Supóngase que el interruptor del circuito externo está abierto y que los equilibrios electroquímicos locales se han establecido en las fronteras de fase y dentro de éstas. En las interfaces $Pt_I|Zn$ y $Cu|Pt_{II}$, el equilibrio se establece por el paso libre de los electrones a través de la interfaz. Las condiciones de equilibrio en estas interfaces son

$$\tilde{\mu}_e\text{-}(Pt_I) = \tilde{\mu}_e\text{-}(Zn) \qquad y \qquad \tilde{\mu}_e\text{-}(Cu) = \tilde{\mu}_e\text{-}(Pt_{II}). \tag{17.14}$$

Empleando la ecuación (17.9), obtenemos

$$\phi_I = \phi_{Zn}, \qquad \phi_{Cu} = \phi_{II}, \tag{17.15}$$

donde ϕ_I y ϕ_{II} son los potenciales de las dos piezas de platino y ϕ_{Zn} es el potencial del electrodo de cinc en contacto con una solución que contiene al ion cinc. La diferencia de potencial eléctrico de cualquier celda (el potencial de la celda) está definido por

$$\mathscr{E} = \phi_{\text{derecho}} - \phi_{\text{izquierdo}}. \tag{17.16}$$

En este caso, el potencial de la celda es

$$\mathscr{E} = \phi_{II} - \phi_I = \phi_{Cu} - \phi_{Zn}. \tag{17.17}$$

La diferencia $\phi_{II} - \phi_I$ puede medirse dado que es una diferencia de potencial entre dos fases que tienen la misma composición química (ambas son platino).

Supóngase que conectamos los dos alambres de platino a través de un amperímetro a un motor pequeño: observaremos que (1) se disuelve algo de cinc, (2) algo de cobre se deposita en el electrodo de cobre, (3) en el circuito externo fluyen electrones del electrodo de cinc hacia el de cobre y (4) el motor funciona. Los cambios en la celda pueden resumirse como sigue:

En el electrodo izquierdo $\quad Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-(Zn)$;

En el circuito externo $\quad 2e^-(Zn) \longrightarrow 2e^-(Cu)$;

En el electrodo derecho $\quad Cu^{2+}(aq) + 2e^-(Cu) \longrightarrow Cu(s)$.

La transformación global es la suma de estos cambios:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s).$$

Esta reacción química es la *reacción de celda*. El ΔG para esta reacción es

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}. \tag{17.18}$$

El trabajo realizado sobre el sistema para mover los electrones desde el electrodo de cinc al electrodo de cobre es $-W_{el}$, donde

$$-W_{el} = Q(\phi_{II} - \phi_I) = -2F\mathscr{E},$$

en la cual se ha usado la ecuación (17.17) para $\phi_{II} - \phi_I$. El trabajo *producido* es

$$W_{el} = 2F\mathscr{E}. \tag{17.19}$$

Empleando este valor en la ecuación (17.1) para W_{el}, ésta se convierte en

$$2F\mathscr{E} \leq -\Delta G, \tag{17.20}$$

donde ΔG es el cambio en la energía de Gibss para la reacción de celda.

Si la transformación se realiza reversiblemente, el trabajo producido es igual a la disminución en la energía de Gibbs: $W_{el} = -\Delta G$. Tenemos entonces

$$2F\mathscr{E} = -\Delta G, \tag{17.21}$$

que de acuerdo con la ecuación (17.18) se convierte en

$$2F\mathscr{E} = -\Delta G^\circ - RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}.$$

Si ambos electrodos se encuentran en sus estados estándar, $a_{Zn^{2+}} = 1$ y $a_{Cu^{2+}} = 1$, el potencial de la celda es el potencial de la celda estándar, $\mathscr{E}^\circ$. Así, después de dividir por $2F$, la ecuación se convierte en

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}, \tag{17.22}$$

que es la ecuación de Nernst para la celda. Esta ecuación relaciona el potencial de la celda con un valor estándar y el cociente propio de actividades de las sustancias en la reacción de celda.

17.6 ENERGIA DE GIBBS Y EL POTENCIAL DE LA CELDA

El resultado obtenido para la celda Daniell en la ecuación (17.20) es bastante general. Si la reacción de celda contiene n electrones en vez de dos, la relación es

$$nF\mathscr{E} \leq -\Delta G. \tag{17.23}$$

La ecuación (17.23) es la relación fundamental entre el potencial de celda y el cambio de energía de Gibbs que acompaña a la reacción de celda.

Las observaciones muestran que el valor de $\mathscr{E}$ depende de la corriente extraída en el circuito externo. El valor límite de $\mathscr{E}$ medido conforme la corriente tiende a cero, se llama *fuerza electromotriz* de la celda (la fem de la celda) o el potencial de la celda reversible, $\mathscr{E}_{rev}$:

$$\lim_{I \to 0} \mathscr{E} = \mathscr{E}_{rev}.$$

Entonces la ecuación (17.23) se convierte en

$$nF\mathscr{E}_{rev} = -\Delta G. \tag{17.24}$$

Vemos que la fem de celda es proporcional a $(-\Delta G/n)$, la disminución en energía de Gibbs de la reacción de celda por electrón transferido. La fem de celda es, por tanto, una propiedad intensiva del sistema; no depende del tamaño de la celda ni de los coeficientes escogidos para balancear la ecuación química de la reacción de celda.

Para evitar una notación complicada eliminaremos el subíndice, rev, en el potencial de la celda. Haremos esto dando por entendido que la igualdad termodinámica (a diferencia de la desigualdad) se cumple sólo para los potenciales de celda reversibles (fems de celda).

La espontaneidad de una reacción puede juzgarse mediante el potencial de celda correspondiente. A través de la ecuación (17.24) se deduce que si ΔG es negativo, $\mathscr{E}$ es positivo. Por tanto, tenemos el criterio:

ΔG	$\mathscr{E}$	La reacción de celda
−	+	es espontánea
+	−	es no espontánea
0	0	está en equilibrio

17.7 ECUACION DE NERNST

Para cualquier reacción química, la energía de Gibbs de reacción se expresa

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q, \tag{17.25}$$

donde Q es el cociente propio de actividades. Combinando ésta con la ecuación (17.24), obtenemos

$$-nF\mathscr{E} = \Delta G^\circ + RT \ln Q.$$

El potencial de la celda estándar está definido por

$$-nF\mathscr{E}^\circ = \Delta G^\circ. \tag{17.26}$$

Introduciendo este valor de ΔG° y dividiendo por $-nF$, obtenemos

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q; \tag{17.27a}$$

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - \frac{2{,}303\,RT}{nF} \log_{10} Q; \tag{17.27b}$$

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - \frac{0{,}05916\ \text{V}}{n} \log_{10} Q \qquad (\text{a } 25\,^\circ\text{C}). \tag{17.27c}$$

Las ecuaciones (17.27) son varias formas de la ecuación de Nernst para la celda. La ecuación de Nernst relaciona el potencial de la celda con un valor estándar, $\mathscr{E}^\circ$, y las actividades de las especies que toman parte en la reacción de celda. Conociendo los valores de $\mathscr{E}^\circ$ y las actividades, podemos calcular el potencial de la celda.

17.8 ELECTRODO DE HIDROGENO

La definición del potencial de la celda requiere que identifiquemos un electrodo como el derecho y el otro como el izquierdo. El potencial de la celda está definido como en la ecuación (17.16) por

$$\mathscr{E} = \phi_{\text{derecho}} - \phi_{\text{izquierdo}}.$$

Es corriente, pero no necesario, colocar el electrodo más positivo en la posición del lado derecho. Como ya hemos dicho, este potencial de la celda puede medirse siempre como una diferencia de potencial entre dos hilos de la misma composición (por ejemplo, Pt). La medición también establece qué electrodo es positivo con relación al otro. En nuestro ejemplo, el cobre es positivo en relación con el cinc. Sin embargo, esto no proporciona ninguna indicación acerca del valor absoluto de cualquiera de los electrodos. Es útil establecer un cero arbitrario de potencial, lo que hacemos asignando el valor de cero al potencial del electrodo de hidrógeno en su estado estándar.

El electrodo de hidrógeno se ilustra en la figura 17.2. El hidrógeno gaseoso purificado pasa sobre un electrodo de platino que está en contacto con una solución ácida. En la superficie del electrodo se establece el equilibrio

$$H^+(aq) + e^-(Pt) \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_2(g).$$

La condición de equilibrio es la ya conocida:

$$\mu_{H^+(aq)} + \tilde{\mu}_{e^-(Pt)} = \tfrac{1}{2}\mu_{H_2(g)}.$$

Empleando la ecuación (17.9) para $\tilde{\mu}_{e^-(Pt)}$ y las formas usuales de $\mu_{H^+(aq)}$ y $\mu_{H_2(g)}$, obtenemos

$$\mu^\circ_{H^+} + RT \ln a_{H^+} - F\phi_{H^+/H_2} = \tfrac{1}{2}\mu^\circ_{H_2} + \tfrac{1}{2}RT \ln f,$$

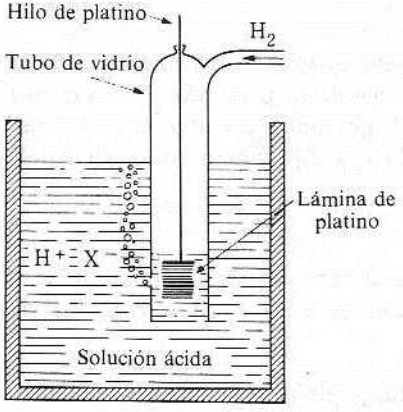


Fig. 17.2 Electrodo de hidrógeno.

donde f es la fugacidad del H_2 y a_{H^+} es la actividad del ion hidrógeno en la solución acuosa. Entonces,

$$\phi_{H^+/H_2} = \frac{\mu^\circ_{H^+} - \frac{1}{2}\mu^\circ_{H_2}}{F} - \frac{RT}{F}\ln\frac{f^{1/2}}{a_{H^+}}. \tag{17.28}$$

Si la fugacidad del gas es la unidad y la actividad del H^+ en solución es la unidad, el electrodo se halla en su estado estándar y el potencial es el potencial estándar, $\phi^\circ_{H^+/H_2}$. Haciendo $f = 1$ y $a_{H^+} = 1$ en la ecuación (17.28), obtenemos

$$\phi^\circ_{H^+/H_2} = \frac{\mu^\circ_{H^+} - \frac{1}{2}\mu^\circ_{H_2}}{F} = \frac{\mu^\circ_{H^+}}{F}, \tag{17.29}$$

debido a que $\mu^\circ_{H_2} = 0$. Sustrayendo la ecuación (17.29) de la ecuación (17.28), tenemos

$$\phi_{H^+/H_2} = \phi^\circ_{H^+/H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{f^{1/2}}{a_{H^+}}, \tag{17.30}$$

que es la ecuación de Nernst para el electrodo de hidrógeno, y relaciona el potencial de electrodo con a_{H^+} y f. Ahora bien, los electrones del platino del electrodo estándar de hidrógeno se encuentran en un estado estándar definido. Escogemos el estado estándar de la energía de Gibbs cero para los electrones como su estado en el electrodo estándar de hidrógeno. Debido a que, según la ecuación (17.9), $\mu_{e^-} = -F\phi$, tenemos

$$\tilde{\mu}_{e^-(EEH)} = 0 \qquad \text{y} \qquad \phi^\circ_{H^+/H_2} = 0. \tag{17.31}$$

La energía de Gibbs de los electrones en cualquier metal se mide con relación al valor del electrodo estándar de hidrógeno. La asignación en la ecuación (17.31) establece el valor convencional de cero para la energía de Gibbs de los iones en solución acuosa. Empleando la ecuación (17.31) en la (17.29), obtenemos

$$\mu^\circ_{H^+} = 0. \tag{17.32}$$

Las energías de Gibbs estándar de otros iones en solución acuosa se miden con relación a la del ion H^+, que tiene una energía de Gibbs estándar de cero.

La ecuación de Nernst, (17.30), para el electrodo de hidrógeno se convierte en

$$\phi_{H^+/H_2} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{f^{1/2}}{a_{H^+}}. \tag{17.33}$$

Obsérvese que el argumento del logaritmo es un cociente propio de la fugacidad y la actividad para la reacción del electrodo si no se tiene en cuenta la presencia de electrones en la formación del cociente. Según la ecuación (17.33), podemos calcular el potencial, relativo al EEH, de un electrodo de hidrógeno en el cual f_{H_2} y a_{H^+} toman cualquier valor.

17.9 POTENCIALES DE ELECTRODO

Habiendo asignado al electrodo de hidrógeno un potencial cero, compararemos ahora el potencial de todos los demás sistemas de electrodos con el del electrodo estándar de hidrógeno. Por ejemplo, el potencial de la celda

$$Pt_I|H_2(g, f = 1)|H^+(a_{H^+} = 1)\,\|\,Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})|Cu|Pt_{II}$$

se designa mediante $\mathscr{E}_{Cu^{2+}/Cu}$:

$$\mathscr{E}_{Cu^{2+}/Cu} = \phi_{II} - \phi_{I} = \phi_{Cu} - \phi_{EEH} = \phi_{Cu}. \tag{17.34}$$

Obsérvese que $\mathscr{E}_{Cu^{2+}/Cu}$ es igual al potencial convencional del electrodo de cobre, ϕ_{Cu}. La reacción de celda es

$$H_2(f = 1) + Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) \rightleftharpoons 2H^+(a_{H^+} = 1) + Cu. \tag{17.35}$$

El equilibrio en el EEH es

$$H_2(f = 1) \rightleftharpoons 2H^+(a_{H^+} = 1) + 2e^-_{EEH} \tag{17.36}$$

Todas las especies presentes en esta reacción tienen energía de Gibbs cero, de acuerdo con nuestras asignaciones convencionales. Si restamos el equilibrio de la ecuación (17.36) del de la ecuación (17.35), obtenemos

$$Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) + 2e^-_{EEH} \rightleftharpoons Cu, \tag{17.37}$$

que es simplemente una abreviación de la ecuación (17.35). La ecuación (17.37) se llama reacción de media celda. Como el potencial de esta celda depende solamente de las energías de Gibbs convencionales del cobre y del ion cobre, se llama *potencial de media celda* o *potencial de electrodo* del electrodo $Cu^{2+}|Cu$.

Este potencial de media celda está relacionado con el cambio en la energía de Gibbs en la reacción (17.37) mediante

$$2F\mathscr{E} = -\Delta G.$$

Recuérdese que para los electrones del EEH la energía de Gibbs es cero. Usando la ecuación (17.37), la ecuación de Nernst para el electrodo se convierte en

$$\mathscr{E}_{Cu^{2+}/Cu} = \mathscr{E}^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Cu^{2+}}}. \tag{17.38}$$

Midiendo el potencial de celda para varias concentraciones de Cu^{2+}, podemos determinar $\mathscr{E}^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = \phi^\circ_{Cu^{2+}/Cu}$. Este potencial estándar está tabulado junto con los potenciales estándar de otras medias celdas en la tabla 17.1. Esta tabla de potenciales de media celda, o potenciales de electrodo, es equivalente a una tabla de energías de Gibbs estándar a partir de las cuales podemos calcular valores de las constantes de equilibrio para reacciones químicas en solución. Obsérvese que el potencial estándar es el potencial del electrodo cuando todas las especies reactivas están presentes con actividad unitaria, $a = 1$.

La situación puede resumirse como sigue: si la reacción de media celda se escribe con los electrones en el EEH *del lado de los reactivos*, puede representarse cualquier sistema de electrodos mediante

$$\text{especie oxidada} + ne^-_{EEH} \rightleftharpoons \text{especie reducida}.$$

Entonces se obtienen las relaciones siguientes:

$$\mathscr{E} = \phi; \tag{17.39}$$

$$\Delta G = -nF\mathscr{E}; \tag{17.40}$$

$$\phi = \phi^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q. \tag{17.41}$$

Tabla 17.1
Potenciales de electrodo estándar a 25 °C

Reacción de electrodo	$\phi°$/V
$K^+ + e^- = K$	−2,925
$Na^+ + e^- = Na$	−2,714
$H_2 + 2e^- = 2H^-$	−2,25
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	−1,66
$Zn(CN)_4^{2-} + 2e^- = Zn + 4CN^-$	−1,26
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- = Zn + 4OH^-$	−1,216
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^- = Zn + 4NH_3$	−1,03
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- = HSnO_2^- + H_2O + 3OH^-$	−0,90
$Fe(OH)_2 + 2e^- = Fe + 2OH^-$	−0,877
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	−0,828
$Fe(OH)_3 + 3e^- = Fe + 3OH^-$	−0,77
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0,763
$Ag_2S + 2e^- = 2Ag + S^{2-}$	−0,69
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,440
$Bi_2O_3 + 3H_2O + 6e^- = 2Bi + 6OH^-$	−0,44
$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$	−0,356
$Ag(CN)_2^- + e^- = Ag + 2CN^-$	−0,31
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0,250
$AgI + e^- = Ag + I^-$	−0,151
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0,136
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0,126
$Cu(NH_3)_4^{2+} + 2e^- = Cu + 4NH_3$	−0,12
$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	−0,036
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
$AgBr + e^- = Ag + Br^-$	+0,095
$HgO(r) + H_2O + 2e^- = Hg + 2OH^-$	+0,098
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,15
$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+0,222
$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	+0,2676
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337
$Ag(NH_3)_2^+ + e^- = Ag + 2NH_3$	+0,373
$Hg_2SO_4 + 2e^- = 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,6151
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,771
$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,7991
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1,229
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	+2,07

Los valores de esta tabla se reproducen con permiso de W. M. Latimer, *The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution*, 2.ª ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, Nueva Jersey, 1952.

■ **EJEMPLO 17.1** Para el electrodo ion cobre/cobre, tenemos explícitamente

$$2F\phi^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = -\Delta G^\circ = -(\mu^\circ_{Cu} - \mu^\circ_{Cu^{2+}}).$$

Como $\mu^\circ_{Cu} = 0$, esto se convierte en

$$\mu^\circ_{Cu^{2+}} = 2F\phi^\circ_{Cu^{2+}/Cu}.$$

Como $\phi^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}337$ V, encontramos

$$\mu^\circ_{Cu^{2+}} = 2(96\,484 \text{ C/mol})(+0{,}337 \text{ V}) = 65{,}0 \times 10^3 \text{ J/mol} = 65{,}0 \text{ kJ/mol}.$$

■ **EJEMPLO 17.2** Para el electrodo Sn^{4+}/Sn^{2+}, $\phi^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}15$ V; para el electrodo Sn^{2+}/Sn, $\phi^\circ_{Sn^{2+}/Sn} = -0{,}136$ V. Calcúlense $\mu^\circ_{Sn^{4+}}$, $\mu^\circ_{Sn^{2+}}$ y $\phi^\circ_{Sn^{4+}/Sn}$.

Las reacciones son:

$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} \qquad 2F(0{,}15 \text{ V}) = -(\mu_{Sn^{2+}} - \mu_{Sn^{4+}})$$
$$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn \qquad 2F(-0{,}136 \text{ V}) = -(\mu_{Sn} - \mu_{Sn^{2+}})$$

La segunda ecuación da:

$$\mu_{Sn^{2+}} = 2(96\,484 \text{ C/mol})(-0{,}136 \text{ V})(10^{-3} \text{ kJ/J}) = -26{,}2 \text{ kJ/mol}.$$

La primera ecuación da:

$$\mu_{Sn^{4+}} - \mu_{Sn^{2+}} = 2(96\,484 \text{ C/mol})(0{,}15 \text{ V})(10^{-3} \text{ kJ/J}) = 29 \text{ kJ/mol}.$$

Entonces,

$$\mu_{Sn^{4+}} = 29 \text{ kJ/mol} + \mu_{Sn^{2+}} = 29 - 26{,}2 = 3 \text{ kJ/mol}.$$

Para encontrar $\phi^\circ_{Sn^{4+}/Sn}$, escribimos la reacción de media celda:

$$Sn^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Sn.$$

Entonces,

$$4F\phi^\circ_{Sn^{4+}/Sn} = -(\mu_{Sn} - \mu_{Sn^{4+}}) = \mu_{Sn^{4+}},$$

y

$$\phi^\circ_{Sn^{4+}/Sn} = \frac{3000 \text{ J/mol}}{4(96\,484 \text{ C/mol})} = 0{,}008 \text{ V}.$$

17.10 DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA DEL POTENCIAL DE CELDA

Diferenciando la ecuación, $nF\mathscr{E} = -\Delta G$, respecto a la temperatura, obtenemos

$$nF\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial\, \Delta G}{\partial T}\right)_p = \Delta S,$$
$$\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF}. \qquad (17.42)$$

Si la celda no contiene un electrodo de gas, como los cambios de entropía de las reacciones en solución son a menudo pequeños, menores que 50 J/K, el coeficiente de temperatura del potencial de celda suele ser del orden de 10^{-4} ó 10^{-5} V/K. En consecuencia, si sólo se emplea equipo rutinario para medir el potencial de celda y se busca e

coeficiente de temperatura, las mediciones deben cubrir el intervalo de temperaturas más grande posible.

El valor de ΔS es independiente de la temperatura con bastante aproximación. Integrando la ecuación (17.42) entre una temperatura de referencia T_0 y cualquier temperatura T, obtenemos

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_{T_0} + \frac{\Delta S}{nF}(T - T_0) \quad \text{o bien} \quad \mathscr{E} = \mathscr{E}_{25\,^\circ\text{C}} + \frac{\Delta S}{nF}(t - 25), \tag{17.43}$$

donde t está en °C. El potencial de celda es una función lineal de la temperatura.

El coeficiente de temperatura del potencial de celda establece, mediante la ecuación (17.42), el valor de ΔS. A partir de éste y del valor de $\mathscr{E}$ a cualquier temperatura, podemos calcular ΔH para la reacción de celda. Como $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, entonces

$$\Delta H = -nF\left[\mathscr{E} - T\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_p\right]. \tag{17.44}$$

Por tanto, midiendo $\mathscr{E}$ y $(\partial \mathscr{E}/\partial T)_p$, podemos obtener las propiedades termodinámicas de la reacción de celda, ΔG, ΔH, ΔS.

■ **EJEMPLO 17.3** Para la reacción de celda

$$\underset{\mathscr{E}^\circ_{298} = +0{,}2676\ \text{V}}{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(1\ \text{atm}) \longrightarrow 2\text{Hg(l)} + 2\text{H}^+(a = 1) + 2\text{Cl}^-(a = 1),} \quad \text{y} \quad (\partial \mathscr{E}^\circ/\partial T)_p = -3{,}19 \times 10^{-4}\ \text{V/K}.$$

Como $n = 2$,

$$\Delta G^\circ = -2(96\,484\ \text{C/mol})(0{,}2676\ \text{V})(10^{-3}\ \text{kJ/J}) = -51{,}64\ \text{kJ/mol};$$

$$\Delta H^\circ = -2(96\,484\ \text{C/mol})[0{,}2676\ \text{V} - 298{,}15\ \text{K}(-3{,}19 \times 10^{-4}\ \text{V/K})](10^{-3}\ \text{kJ/J}) = -69{,}99\ \text{kJ/mol};$$

$$\Delta S^\circ = 2(96\,484\ \text{C/mol})(-3{,}19 \times 10^{-4}\ \text{V/K}) = -61{,}6\ \text{J/K mol}.$$

*17.10.1 Efectos caloricos en la operación de una celda reversible

En el ejemplo 17.3, calculamos el ΔH° para la reacción de celda a partir del potencial de celda y su coeficiente de temperatura. Si la reacción se lleva a cabo de forma irreversible mediante la simple mezcla de los reactivos, ΔH° es el calor que fluye hacia el sistema en la transformación empleando la relación usual, $\Delta H = Q_p$. Sin embargo, si la reacción se lleva a cabo reversiblemente dentro de la celda, se produce trabajo eléctrico en la cantidad $W_{\text{el, rev}}$. Entonces, según la ecuación (9.4), la definición de ΔS es

$$Q_{p(\text{rev})} = T\,\Delta S. \tag{17.45}$$

Empleando el ejemplo 17.3, tenemos $Q_{p(\text{rev})} = 298{,}15\ \text{K}(-61{,}6\ \text{J/K mol}) = -18\,350\ \text{J/mol}$. En consecuencia, en la operación de la celda sólo fluyen 18,35 kJ/mol de calor al entorno, mientras que si los reactivos se mezclan directamente, pasan al entorno 69,99 kJ/mol de calor. El ΔH° para la transformación es $-69{,}99$ kJ/mol y es independiente de la forma en que se realiza la reacción.

17.11 CLASES DE ELECTRODOS

Ahora describiremos brevemente algunas clases importantes de electrodos y presentaremos las reacciones de media celda y la ecuación de Nernst para cada uno.

17.11.1 Electrodos de gas-ion

El electrodo de gas-ion está constituido por un colector inerte de electrones, como grafito o platino, en contacto con un gas y un ion soluble. El electrodo $H_2|H^+$, tratado en la sección 17.8, es un ejemplo. Otro ejemplo es el electrodo de cloro, $Cl_2|Cl^-|$grafito:

$$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq) \qquad \phi = \phi^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cl^-}^2}{p_{Cl_2}}. \tag{17.46}$$

17.11.2 Electrodos ion metálico-metal

El electrodo consiste en una pieza del metal inmersa en una solución que contiene el ion metálico. Los electrodos de $Zn^{2+}|Zn$ y $Cu^{2+}|Cu$ descritos anteriormente son una muestra.

$$M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M \qquad \phi = \phi^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{M^{n+}}}. \tag{17.47}$$

17.11.3 Electrodos metal-sal insoluble-anión

Este electrodo se denomina a veces «electrodo de segundo tipo». Consta de una barra metálica inmersa en una solución que contiene una sal insoluble sólida del metal y aniones de la sal. Existe una docena de electrodos de este tipo de uso corriente. Citaremos sólo unos cuantos ejemplos.

Electrodo de plata-cloruro de plata $Cl^-|AgCl(s)|Ag(s)$ (Fig. 17.3):

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq) \qquad \phi = \phi^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}. \tag{17.48}$$

La actividad de AgCl no aparece en el cociente, pues AgCl es un sólido puro. Como el potencial depende de la concentración del ion cloruro, puede emplearse para medir la concentración de éste. El electrodo de plata-cloruro de plata es un electrodo de referencia de uso común.

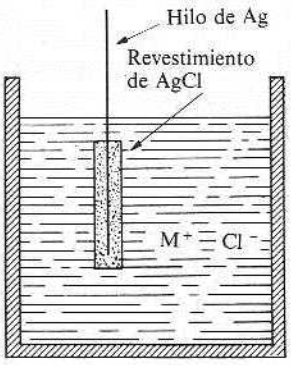


Fig. 17.3 Electrodo de plata-cloruro de plata.

Gran número de electrodos de referencia basados en el mercurio pertenecen a este tipo de electrodos.

Electrodo de calomel Gran cantidad de mercurio líquido cubierto con una pasta de calomel (cloruro mercuroso) y una solución de KCl.

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(aq) \qquad \phi = \phi^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cl^-}^2$$

Electrodo de mercurio-óxido mercúrico Gran cantidad de mercurio líquido cubierto con una pasta de óxido mercúrico y una solución de una base.

$$HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2OH^-(aq) \qquad \phi = \phi^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{OH^-}^2$$

Electrodo de mercurio-sulfato mercuroso Gran cantidad de mercurio líquido cubierto con una pasta de sulfato mercuroso y una solución que contiene sulfato.

$$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}(aq) \qquad \phi = \phi^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}}$$

17.11.4 Electrodos de «oxidación-reducción»

Todo electrodo incluye en su operación una reacción de oxidación-reducción, pero a estos electrodos se les ha denominado de este modo redundante. Un electrodo de oxidación-reducción tiene un colector de metal inerte, usualmente platino, sumergido en una solución que contiene dos especies solubles en estados diferentes de oxidación. El electrodo ion férrico-ion ferroso (Fig. 17.4) es un ejemplo.

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad \phi = \phi^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \qquad (17.49)$$

17.12 CONSTANTES DE EQUILIBRIO A PARTIR DE POTENCIALES ESTANDAR DE MEDIA CELDA

Cualquier reacción química puede expresarse como una combinación de dos reacciones de media celda, de forma que se le puede asociar un potencial de celda. El valor de $\mathscr{E}$ está

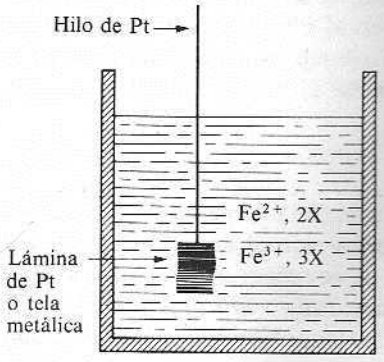


Fig. 17.4 Electrodo férrico-ferroso.

determinado por la relación $nF\mathscr{E} = -\Delta G$. La condición de equilibrio para cualquier reacción química es $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Como $\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ$, podemos escribir

$$RT \ln K = nF\mathscr{E}^\circ, \qquad \text{o bien a 25 °C,} \qquad \log_{10} K = \frac{n\mathscr{E}^\circ}{0{,}05916 \text{ V}}. \tag{17.50}$$

Empleando la ecuación (17.50), podemos calcular la constante de equilibrio para cualquier reacción a partir del potencial de celda estándar, el cual, a su vez, puede obtenerse utilizando los valores tabulados de los potenciales estándar de media celda. El método y los ejemplos que se exponen a continuación ilustran un procedimiento que asegura la obtención de $\mathscr{E}^\circ$ tanto con el signo como con la magnitud correctos.

Paso 1 División de la reacción de celda en dos reacciones de media celda.

a) Como primera reacción de media celda (el electrodo de la derecha) se elije la especie oxidada situada en el lado de los reactivos de la reacción de celda y se escribe el equilibrio con la especie reducida apropiada.

b) Como segunda reacción de media celda (el electrodo de la izquierda) se elije la especie oxidada situada en el lado de los productos en la reacción de celda y se escribe el equilibrio con la especie reducida apropiada.

Se escriben *ambas* reacciones de media celda *con los electrones en el lado de los reactivos.*

Paso 2 Equilibrio de las reacciones de media celda con el mismo número de electrones, n, en cada una.

Paso 3 Si la segunda reacción de media celda se resta de la primera, se recupera la reacción de celda global; compruébese para tener la seguridad. Se restan los potenciales de electrodo en el mismo sentido (el primero menos el segundo) para obtener el potencial de la celda, $\mathscr{E}^\circ$.

Paso 4 Se utiliza la ecuación (17.50) para calcular K.

■ **EJEMPLO 17.4** $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$.

Paso 1 Se escoge la especie oxidada, Fe^{3+}, para el lado de los reactivos de la primera reacción de media celda. Se escoge la especie oxidada, Sn^{4+}, para el lado de los productos de la segunda reacción de media celda. Las reacciones de media celda son:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}, \qquad \phi^\circ = 0{,}771 \text{ V};$$
$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}, \qquad \phi^\circ = 0{,}15 \text{ V}.$$

Paso 2 Se multiplica la primera reacción de media celda por 2 para que ambas comprendan el mismo número de electrones.

Paso 3 Se resta la segunda reacción de la primera para reproducir la reacción original. Restando el segundo potencial del primero, obtenemos $\mathscr{E}^\circ \cdot \mathscr{E}^\circ = 0{,}771 - 0{,}15 = 0{,}62$ V.

Paso 4 Como $n = 2$, encontramos

$$\log_{10} K = \frac{n\mathscr{E}^\circ}{0{,}05916 \text{ V}} = \frac{2(0{,}62 \text{ V})}{0{,}05916 \text{ V}} = 21 \qquad \text{así que} \qquad K = 10^{21}.$$

■ **EJEMPLO 17.5** $2\,MnO_4^- + 6\,H^+ + 5\,H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 10\,CO_2$.

Las semirreacciones son (escogiendo la especie oxidada, MnO_4^-, del lado de los reactivos para la primera semirreacción)

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O, \qquad \mathscr{E}^\circ = 1{,}51\ V;$$
$$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4, \qquad \mathscr{E}^\circ = -0{,}49\ V.$$

Multiplicando los coeficientes de la primera reacción por 2 y los de la segunda reacción por 5, obtenemos

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 8H_2O, \qquad \mathscr{E}^\circ = 1{,}51\ V;$$
$$10CO_2 + 10H^+ + 10e^- \rightleftharpoons 5H_2C_2O_4, \qquad \mathscr{E}^\circ = -0{,}49\ V.$$

Restando, tenemos

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10\,CO_2,$$
$$\mathscr{E}^\circ = 1{,}51\ V - (-0{,}49\ V) = 1{,}51\ V + 0{,}49\ V = 2{,}00\ V.$$

Como $n = 10$,

$$\log_{10} K = \frac{10(2{,}00\ V)}{0{,}05916\ V} = 338 \quad \text{o sea,} \quad K = 10^{338}.$$

■ **EJEMPLO 17.6** $Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+}$.

Esta reacción no es de oxidación-reducción, pero aun así puede descomponerse en dos reacciones de media celda. Eligiendo Cd^{2+} como especie oxidada para la primera reacción de media celda, encontramos de pronto que no está la especie reducida correspondiente. La misma situación se produce cuando seleccionamos $Cd(NH_3)_4^{2+}$ como especie oxidada para la segunda reacción de media celda. Introducimos de forma arbitraria la misma especie reducida para ambas reacciones; el cadmio metálico parece una elección lógica. Entonces las reacciones de media celda son:

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd, \qquad \mathscr{E}^\circ = -0{,}40\ V;$$
$$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd + 4NH_3, \qquad \mathscr{E}^\circ = -0{,}61\ V.$$

Restando, obtenemos

$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+}, \qquad \mathscr{E}^\circ = -0{,}40\ V - (-0{,}61\ V) = +0{,}21\ V,$$
$$\log_{10} K = \frac{2(0{,}21\ V)}{0{,}05916\ V} = 7{,}1 \quad \text{o sea,} \quad K = 1{,}3 \times 10^7.$$

Esta es la constante de *estabilidad* del ion complejo.

■ **EJEMPLO 17.7** $Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2OH^-$,

$$Cu(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Cu + 2OH^-, \qquad \mathscr{E}^\circ = -0{,}224\ V;$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu, \qquad \mathscr{E}^\circ = +0{,}337\ V.$$

Restando, obtenemos

$$Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2OH^-, \qquad \mathscr{E}^\circ = -0{,}224\ V - (+0{,}337\ V) = -0{,}561\ V,$$

$$\log_{10} K = \frac{2(-0{,}561\ V)}{0{,}05916\ V} = -18{,}97 \quad \text{o sea,} \quad K = 1{,}1 \times 10^{-19}.$$

Esta es la constante del producto de solubilidad del hidróxido de cobre.

17.13 SIGNIFICADO DEL POTENCIAL DE MEDIA CELDA

En el caso del electrodo de ion metálico/metal, el potencial de media celda es una medida de la tendencia a ocurrir de la reacción $M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$. Es, por tanto, una medida de la tendencia del M^{n+} a ser reducido por H_2 a fugacidad unitaria para formar el metal y el ion H^+ a actividad unitaria. En el ejemplo 17.1 se demostró que para el electrodo $M^{n+}|M$

$$\mu^\circ_{M^{n+}} = nF\phi^\circ_{M^{n+}/M}. \tag{17.51}$$

Por tanto, el potencial de electrodo estándar es una medida de la energía de Gibbs molar estándar del ion metálico en relación con el ion hidrógeno.

Los metales activos, como el Zn, Na o Mg, tienen potenciales estándar altamente negativos. Sus compuestos no son reducidos por el hidrógeno, sino que el metal mismo puede ser oxidado por el H^+ para dar H_2. Los metales nobles, como el cobre y la plata, tienen ϕ° positivos. Los compuestos de estos metales son reducidos fácilmente por el H_2. Los metales de este tipo no son oxidados por el ion hidrógeno.

Como el potencial de un metal depende de la actividad del ion metálico en solución, los factores que influyen sobre la actividad del ion influirán de inmediato sobre el potencial del electrodo. Para la plata, la ecuación de Nernst es

$$\phi_{Ag^+/Ag} = 0{,}7991\ V - (0{,}05916\ V)\log_{10}\frac{1}{a_{Ag^+}}. \tag{17.52}$$

Conforme el valor de a_{Ag^+} disminuye, el valor de $\phi_{Ag^+/Ag}$ disminuye también. Empleando diferentes valores de a_{Ag^+} en la ecuación (17.52), obtenemos:

a_{Ag^+}	1,0	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}
$\phi^\circ_{Ag^+/Ag}$/V	0,7991	0,6808	0,5625	0,4441	0,3258	0,2075

Por cada potencia de 10 que disminuye la actividad del ion plata, el potencial disminuye en 59,16 mV.

En lugar de simplemente diluir la solución para reducir la actividad del ion plata, si agregamos un agente precipitante —o un agente complexante que se combine fuertemente con el ion plata—, entonces tanto la actividad del ion plata como el potencial de electrodo se reducirán de forma drástica.

Por ejemplo, si agregamos suficiente HCl a la solución de $AgNO_3$ en el electrodo de $Ag^+|Ag$, no sólo para precipitar completamente el ion plata como AgCl, sino para llevar la

actividad del ion cloruro al valor de uno, el electrodo será convertido en el electrodo estándar Ag|AgCl|Cl^-. Para este electrodo el equilibrio es

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-; \qquad \phi^\circ = 0{,}222\ V.$$

Este potencial, si empleamos la ecuación de Nernst para el electrodo $Ag^+|Ag$, corresponde a una actividad del ion plata dada por

$$0{,}222\ V = 0{,}799\ V - (0{,}05916\ V)\log_{10}\frac{1}{a_{Ag^+}} \quad \text{o bien} \quad a_{Ag^+} = 1{,}8 \times 10^{-10}.$$

Al mismo tiempo, el equilibrio de solubilidad debe satisfacerse. Así,

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-; \qquad K_{ps} = a_{Ag^+}a_{Cl^-}.$$

Como $a_{Ag^+} = 1{,}8 \times 10^{-10}$ y $a_{Cl^-} = 1$, concluimos que

$$K_{ps} = a_{Ag^+}a_{Cl^-} = 1{,}8(10^{-10})(1) = 1{,}8 \times 10^{-10}.$$

Se deduce que podemos determinar las constantes del producto de solubilidad para materiales ligeramente solubles midiendo el potencial estándar de la celda electroquímica apropiada. (Compárese con los Ejemplos 17.6 y 17.7 de la Sec. 17.12.)

A partir del razonamiento anterior puede verse que cuanto más estable sea la especie a la cual está enlazado el ion plata, menor será el potencial de electrodo de la plata. Un conjunto de ϕ° para varias parejas de plata se presenta en la tabla 17.2. Por los valores de la tabla 17.2, queda claro que el ion yoduro sujeta más efectivamente al Ag^+ que el bromuro o el cloruro; AgI es menos soluble que AgCl o AgBr. El hecho de que la pareja yoduro de plata-plata tenga un potencial negativo significa que la plata debería disolverse en HI con liberación de hidrógeno. Esto es lo que ocurre en realidad, pero el proceso termina muy rápido debido a la capa de AgI insoluble que se forma y protege la superficie de Ag de ataques posteriores.

Las sustancias que forman complejos solubles con el ion metálico reducen también el potencial de electrodo. Dos ejemplos son

$$Ag(NH_3)_2^+ + e^- \rightleftharpoons Ag + 2NH_3, \qquad \phi^\circ = +0{,}373\ V;$$
$$Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag + 2CN^-, \qquad \phi^\circ = -0{,}31\ V.$$

El que un metal sea noble o activo, depende de su ambiente. En general, la plata es un metal noble, pero en presencia de yoduro, sulfuro o cianuro, es un metal activo (si consideramos el cero de potencial como la línea divisoria entre metales activos y nobles).

Tabla 17.2

Parejas	ϕ°/V
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0,7991
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0,2222
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0,03
$AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag + I^-$	−0,151
$Ag_2S(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag + S^=$	−0,69

17.14 MEDICION DE POTENCIALES DE CELDA

El método más elemental para medir el potencial de una celda electroquímica es equilibrarlo con una diferencia de potencial igual y opuesta en la resistencia del cursor de un potenciómetro. La figura 17.5 muestra un potenciómetro conectado a una celda. La batería B suministra una corriente i a través del cursor R. El contacto S se ajusta de manera que no se observe desviación alguna en el galvanómetro G. En el punto cero, el potencial de la celda está equilibrado por la diferencia de potencial entre los puntos S y P de la resistencia del cursor. La resistencia del cursor está calibrada de manera que la caída de potencial ir entre los puntos S y P puede leerse directamente. Si la resistencia de la celda es muy grande, el contacto S del potenciómetro puede moverse en un gran intervalo sin que se produzca una desviación apreciable en el galvanómetro. En este caso debe utilizarse un voltímetro electrónico de alta impedancia.

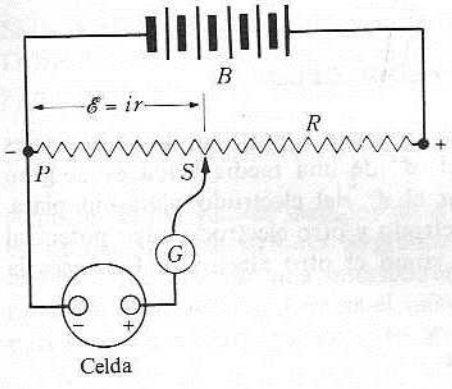


Fig. 17.5 Circuito del potenciómetro.

17.15 REVERSIBILIDAD

En el análisis anterior de los electrodos y celdas, hemos supuesto de forma implícita que el electrodo o celda estaba en equilibrio respecto a ciertas transformaciones químicas y eléctricas. Por definición, un electrodo o celda de esta clase es *reversible*. Para correlacionar los valores medidos de los potenciales de celda con los calculados por la ecuación de Nernst, los valores medidos deben ser de equilibrio o reversibles. La medición potenciométrica en la cual la celda no suministra corriente es la ideal para la medición de los potenciales reversibles.

Considérese la celda, $Pt|H_2|H^+\|Cu^{2+}|Cu$, explicada en la sección 17.9. La reacción de celda es

$$Cu^{2+} + H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + Cu.$$

El cobre es el electrodo positivo y el platino, el negativo. Supóngase que la celda está equilibrada con el potenciómetro, como se muestra en la figura 17.5. Ahora bien, si movemos el contacto S hacia la derecha del punto de equilibrio, haremos más positivo al cobre, el Cu se desprenderá del electrodo como Cu^{2+} y los electrones se moverán de derecha a izquierda en el circuito externo. Sobre el platino, los electrones se combinarán con H^+ para formar H_2. La reacción global irá en sentido contrario, de derecha a izquierda. A la inversa, si el contacto se mueve hacia la izquierda, los electrones se moverán de izquierda a derecha en el circuito externo, el H_2 se ionizará en H^+ y el Cu^{2+} será reducido

a cobre. En esta situación la celda produce trabajo, mientras que en las circunstancias anteriores se destruyó trabajo.

El comportamiento de la celda es reversible si al desplazar ligeramente el contacto del potenciómetro a un lado del punto de equilibrio y luego al otro, se invierte la corriente y la dirección de la reacción química. En la práctica no es necesario investigar las cantidades de reactivos y productos después de cada ajuste para saber si la reacción se está comportando de la manera deseada. Si la celda es irreversible, al desplazar ligeramente el potenciómetro del punto de equilibrio, suele producirse un flujo de corriente comparativamente grande, mientras que la reversibilidad exige que la corriente sea muy pequeña cuando la diferencia entre los potenciales es pequeña. Además, en la celda irreversible, después de perturbar ligeramente el equilibrio en el circuito, el nuevo punto de equilibrio es bastante diferente del original. Por estas razones, la celda irreversible muestra un comportamiento en apariencia errático y a menudo es imposible equilibrar un potenciómetro con una celda de esta naturaleza.

17.16 DETERMINACION DEL $\mathscr{E}^\circ$ DE UNA MEDIA CELDA

Ya que los valores de las constantes de equilibrio se obtienen a partir de los potenciales estándar de media celda, el método para obtener el $\mathscr{E}^\circ$ de una media celda es de gran importancia. Supongamos que queremos determinar el $\mathscr{E}^\circ$ del electrodo plata-ion plata. Entonces construimos una celda que incluya este electrodo y otro electrodo cuyo potencial sea conocido. Por simplicidad, escogemos el EEH como el otro electrodo. Entonces la celda es

$$\text{EEH} \,\|\, \text{Ag}^+ \,|\, \text{Ag}.$$

La reacción de celda es $\text{Ag}^+ + e^-_{\text{EEH}} \rightleftharpoons \text{Ag}$ y el potencial de celda es

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \mathscr{E}^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}}.$$

A 25 °C,

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + (0{,}05916\ \text{V}) \log_{10} a_{\text{Ag}^+}. \qquad \textbf{(17.53)}$$

Si se tratara de una solución ideal diluida, podríamos reemplazar a_{Ag^+} por $m_+ = m$, la molalidad de la sal de plata. La ecuación (17.53) se convertiría en

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + (0{,}05916\ \text{V}) \log_{10} m.$$

Midiendo $\mathscr{E}$ a varios valores de m y graficando $\mathscr{E}$ en función de $\log_{10} m$, se obtendría una línea recta de pendiente 0,05916 V, como en la figura 17.6(a). La intersección con el eje vertical, $m = 1$, sería el valor de $\mathscr{E}^\circ$. Sin embargo, la vida no es tan sencilla. No podemos reemplazar a_{Ag^+} por m y esperar que nuestra ecuación sea exacta. En una solución iónica, la actividad de un ion puede reemplazarse por la actividad iónica media $a_\pm = \gamma_\pm m_\pm$. Si la solución contiene sólo nitrato de plata, entonces $m_\pm = m$ y la ecuación (17.53) resulta

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + (0{,}05916\ \text{V}) \log_{10} m + (0{,}05916\ \text{V}) \log_{10} \gamma_\pm.$$

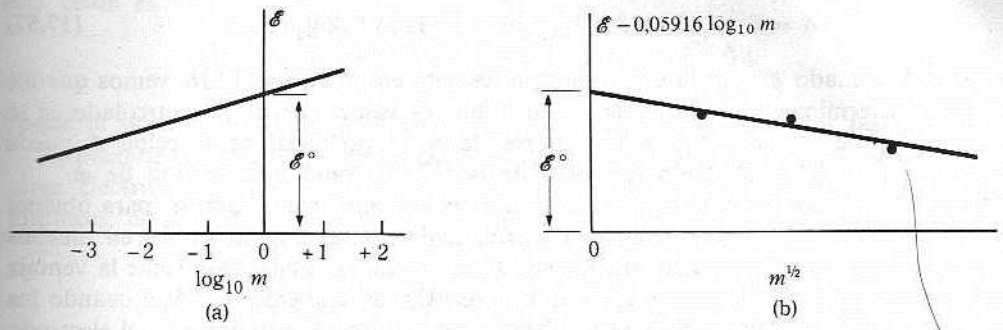


Fig. 17.6 (a) Dependencia «ideal» de $\mathscr{E}$ con m. (b) Gráfica para obtener $\mathscr{E}^\circ$ por extrapolación.

Si las mediciones se realizan en soluciones suficientemente diluidas para que la ley límite de Debye-Hückel [Ec. (16.82)] sea válida, entonces $\log_{10} \gamma_\pm = -(0{,}5092 \text{ V kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2})m^{1/2}$, y podemos reducir la ecuación a

$$\mathscr{E} - (0{,}05916 \text{ V})\log_{10} m = \mathscr{E}^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - (0{,}03012 \text{ V kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2})m^{1/2}. \qquad \textbf{(17.54)}$$

A partir de los valores medidos de $\mathscr{E}$ y m, puede calcularse el término de la izquierda de esta ecuación. Este término se grafica en función de $m^{1/2}$. La extrapolación de la curva a $m^{1/2} = 0$ proporciona una intersección igual a $\mathscr{E}^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$. En la figura 17.6(b) se muestra un esquema de la gráfica. Este es el método por el cual se obtienen valores de $\mathscr{E}^\circ$ exactos a partir de los valores medidos del $\mathscr{E}$ de cualquier media celda.

17.17 DETERMINACION DE ACTIVIDADES Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A PARTIR DE POTENCIALES DE CELDA

Una vez que se ha obtenido un valor preciso de $\mathscr{E}^\circ$ para una celda, las mediciones del potencial proporcionan directamente valores de los coeficientes de actividad. Consideremos la celda

$$\text{Pt}|\text{H}_2(f = 1)|\text{H}^+, \text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}.$$

La reacción de celda es

$$\text{AgCl(s)} + \tfrac{1}{2}\text{H}_2(f = 1) \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-.$$

El potencial de celda es

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}). \qquad \textbf{(17.55)}$$

De acuerdo con la ecuación (17.55), el potencial de la celda no depende de las actividades de los iones individuales, pero sí del producto $a_{\text{H}^+}a_{\text{Cl}^-}$. Como puede observarse, no existe una cantidad medible que dependa de la actividad de un ion individual. En consecuencia, reemplazamos el producto $a_{\text{H}^+}a_{\text{Cl}^-}$ por $a_\pm^2$. Como en el HCl, $m_\pm = m$, tenemos $a_\pm^2 = (\gamma_\pm m)^2$, lo cual reduce la ecuación (17.55) a

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_\pm. \qquad \textbf{(17.56)}$$

A 25 °C,

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - (0{,}1183\ \text{V})\log_{10} m - (0{,}1183\ \text{V})\log_{10} \gamma_\pm . \qquad \textbf{(17.57)}$$

Habiendo determinado $\mathscr{E}^\circ$ por la extrapolación descrita en la sección 17.16, vemos que los valores de $\mathscr{E}$ determinan los valores de $\gamma_\pm$ en todos los valores de m. Por otro lado, si se conoce el valor de $\gamma_\pm$ para todos los valores de m, el potencial de la celda $\mathscr{E}$ puede calcularse a partir de la ecuación (17.56) o de la (17.57) como una función de m.

Las mediciones de los potenciales de celda es el método más poderoso para obtener valores de las actividades de electrólitos. Experimentalmente es, por lo menos en muchos casos, más fácil de manejar que las mediciones de propiedades coligativas. Tiene la ventaja adicional de que puede utilizarse en un amplio intervalo de temperaturas. Aun cuando los potenciales de celda pueden medirse en disolventes no acuosos, el equilibrio en el electrodo no es tan fácil de alcanzar, de modo que los problemas experimentales son mayores.

*17.18 CELDAS DE CONCENTRACION

Si los dos sistemas electródicos que componen una celda contienen soluciones electrolíticas de diferente composición, existirá una diferencia de potencial a través de la frontera que separa las dos soluciones. Esta diferencia de potencial se conoce como potencial de unión líquida, o potencial de difusión. Para ilustrar cómo aparece tal potencial, consideremos dos electrodos de plata-cloruro de plata, uno de ellos en contacto con una solución concentrada de HCl, actividad $= a_1$, y la otra en contacto con una solución diluida de HCl, actividad $= a_2$ (véase Fig. 17.7a). Si se retira la frontera entre las dos soluciones, los iones H^+ y Cl^- de la solución más concentrada se difundirán a la solución menos concentrada. El ion H^+ se difunde mucho más rápido que el ion Cl^- (Fig. 17.7b). A medida que el ion H^+ se aleja del ion Cl^-, se desarrolla una doble capa eléctrica en la interfaz entre las dos soluciones (Fig. 17.7c). La diferencia de potencial a través de la doble capa produce un campo eléctrico que frena al ion más rápido y acelera al más lento. Se establece un estado estacionario en el que los dos iones migran a la misma velocidad, el ion que se mueve más rápido es el que dirige la marcha.

La difusión desde la solución concentrada a la diluida es un cambio irreversible; sin embargo, si es muy lento —lo suficiente para que la interfaz no se mueva de forma apreciable en el tiempo requerido para realizar los experimentos—, entonces podemos considerar al sistema en «equilibrio» e ignorar el movimiento de la frontera. Sin embargo, la diferencia de potencial adicional en la unión líquida se observará en las mediciones del potencial de celda.

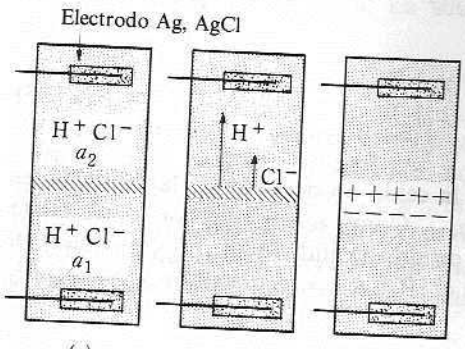


Fig. 17.7 Aparición del potencial de unión.

Escogiendo al electrodo inferior como el electrodo de la izquierda, el símbolo para esta celda es

$$\mathrm{Ag|AgCl|Cl^-}(a_1)\vdots\mathrm{Cl^-}(a_2)\mathrm{|AgCl|Ag},$$

donde la línea discontinua vertical representa la unión entre las dos fases acuosas.

Podemos calcular el potencial de la celda si suponemos que cuando pasa un mol de carga eléctrica a través de la celda todos los cambios que se producen son reversibles. Entonces, el potencial de celda está dado por

$$-F\mathscr{E} = \sum_i \Delta G_i, \tag{17.58}$$

donde $\Sigma\,\Delta G_i$ es la suma de todos los cambios de energía de Gibbs en la celda que acompañan el paso de un mol de carga positiva hacia la parte superior de la celda. Estos cambios de la energía de Gibbs son:

Electrodo inferior	$\mathrm{Ag(s) + Cl^-}(a_1) \longrightarrow \mathrm{AgCl(s) + e^-}$
Electrodo superior	$\mathrm{AgCl(s) + e^-} \longrightarrow \mathrm{Cl^-}(a_2) + \mathrm{Ag(s)}$
Cambio neto en los dos electrodos	$\mathrm{Cl^-}(a_1) \longrightarrow \mathrm{Cl^-}(a_2).$

Además, una fracción t_+ de la carga es transportada en la frontera de las dos soluciones por los iones H^+, y una fracción t_- es transportada por Cl^-. Las fracciones t_+ y t_- son los números de transferencia o números de transporte, de los iones. Un mol de carga positiva que pasa a través de la frontera requiere t_+ moles de iones H^+ que se muevan hacia arriba desde la solución a_1 a la solución a_2 y t_- moles de Cl^- que se muevan hacia abajo desde a_2 hasta a_1. Por tanto, en la frontera:

$$t_+\,\mathrm{H^+}(a_1) \longrightarrow t_+\,\mathrm{H^+}(a_2), \qquad \text{y} \qquad t_-\,\mathrm{Cl^-}(a_2) \longrightarrow t_-\,\mathrm{Cl^-}(a_1).$$

El cambio total dentro de la celda es la suma de los cambios en los electrodos y en la frontera:

$$t_+\mathrm{H^+}(a_1) + \mathrm{Cl^-}(a_1) + t_-\mathrm{Cl^-}(a_2) \longrightarrow t_+\mathrm{H^+}(a_2) + \mathrm{Cl^-}(a_2) + t_-\mathrm{Cl^-}(a_1).$$

La suma de las fracciones debe ser la unidad, de modo que $t_- = 1 - t_+$. Utilizando este valor de t_- en la ecuación, y después de reordenarla, se reduce a

$$t_+\mathrm{H^+}(a_1) + t_+\mathrm{Cl^-}(a_1) \longrightarrow t_+\mathrm{H^+}(a_2) + t_+\mathrm{Cl^-}(a_2). \tag{17.59}$$

La reacción de celda (17.59) es la transferencia de t_+ moles de HCl desde la solución a_1 hasta la solución a_2. El cambio de energía de Gibbs total es

$$\Delta G = t_+[\mu^\circ_{\mathrm{H^+}} + RT\ln(a_{\mathrm{H^+}})_2 + \mu^\circ_{\mathrm{Cl^-}} + RT\ln(a_{\mathrm{Cl^-}})_2 - \\ -\mu^\circ_{\mathrm{H^+}} - RT\ln(a_{\mathrm{H^+}})_1 - \mu^\circ_{\mathrm{Cl^-}} - RT\ln(a_{\mathrm{Cl^-}})_1],$$

$$\Delta G = t_+RT\ln\frac{(a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{Cl^-}})_2}{(a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{Cl^-}})_1} = 2t_+RT\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1},$$

ya que $a_{H^+}a_{Cl^-} = a_{\pm}^2$. Usando la ecuación (17.58), para el potencial de la celda *con transferencia*, tenemos

$$\mathscr{E}_{ct} = -\frac{2t_+RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1}. \tag{17.60}$$

Si la frontera entre las dos soluciones no contribuyera al potencial de celda, entonces la única carga existente sería la de los electrodos, que es

$$Cl^-(a_1) \longrightarrow Cl^-(a_2).$$

El valor correspondiente de ΔG es

$$\Delta G = \mu^\circ_{Cl^-} + RT\ln(a_{Cl^-})_2 - \mu^\circ_{Cl^-} - RT\ln(a_{Cl^-})_1 = RT\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1},$$

donde a_{Cl^-} ha sido reemplazada por la actividad iónica media $a_\pm$. Esta celda no presenta transferencia y tiene el potencial

$$\mathscr{E}_{st} = -\frac{\Delta G}{F} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1}. \tag{17.61}$$

El potencial total de la celda con transferencia es el de la celda sin transferencia más el potencial de unión, $\mathscr{E}_j$. Por tanto, $\mathscr{E}_{ct} = \mathscr{E}_{st} + \mathscr{E}_j$, así que

$$\mathscr{E}_j = \mathscr{E}_{ct} - \mathscr{E}_{st}, \tag{17.62}$$

utilizando las ecuaciones (17.60) y (17.61), ésta se convierte en

$$\mathscr{E}_j = (1 - 2t_+)\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1}. \tag{17.63}$$

A partir de la ecuación (17.63) puede observarse que si t_+ tiene un valor cercano a 0,5, el potencial de unión será pequeño. Esta relación es correcta sólo si los dos electrólitos de la celda producen dos iones en solución. Midiendo el potencial de las celdas con y sin transferencia, es posible evaluar $\mathscr{E}_j$ y t_+. Obsérvese, comparando las ecuaciones (17.60) y (17.61), que

$$\mathscr{E}_{ct} = 2t_+\,\mathscr{E}_{st}. \tag{17.64}$$

La clave de todo esto consiste en establecer una frontera definida para obtener mediciones de $\mathscr{E}_{ct}$ y ser capaz de construir una celda que elimine $\mathscr{E}_j$ de forma que pueda medirse $\mathscr{E}_{st}$. Hay varios métodos inteligentes de establecer una frontera definida entre dos soluciones, pero no las describiremos aquí. Para nuestra exposición interesa más el segundo problema de construir una celda sin una unión líquida.

Una celda de concentración sin transferencia (esto es, sin una unión líquida) se muestra en la figura 17.8. La celda consiste en dos celdas en serie, que pueden simbolizarse por

$$Pt|H_2(p)|H^+, Cl^-(a_\pm)_1|AgCl|\overline{Ag \quad Ag}|AgCl|Cl^-, H^+(a_\pm)_2|H_2(p)|Pt.$$

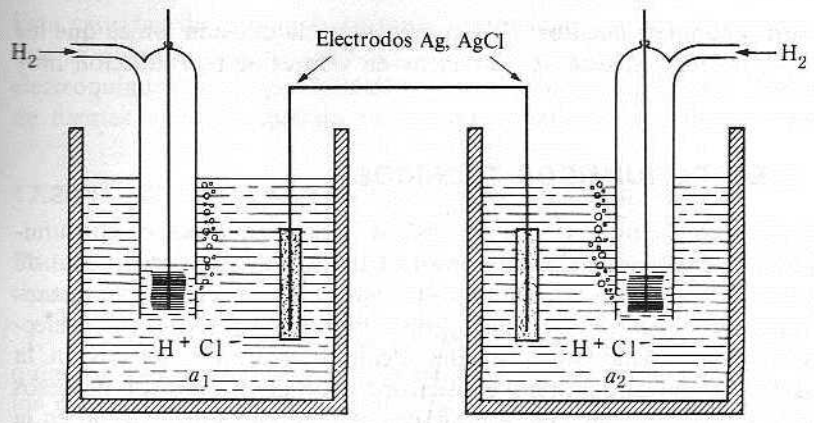


Fig. 17.8 Celda de concentración sin transferencia.

El potencial es la suma de los potenciales de las dos celdas por separado:

$$\mathscr{E} = [\phi(\mathrm{AgCl/Ag}) - \phi(\mathrm{H^+/H_2})]_1 + [\phi(\mathrm{H^+/H_2}) - \phi(\mathrm{AgCl/Ag})]_2.$$

Escribiendo la ecuación de Nernst para cada potencial, obtenemos

$$\mathscr{E} = \left[\phi^\circ_{\mathrm{AgCl/Ag/Cl^-}} - \frac{RT}{F}\ln (a_{\mathrm{Cl^-}})_1 + \frac{RT}{F}\ln\frac{p^{1/2}}{(a_{\mathrm{H^+}})_1}\right] +$$
$$+ \left[-\frac{RT}{F}\ln\frac{p^{1/2}}{(a_{\mathrm{H^+}})_2} - \phi^\circ_{\mathrm{AgCl/Ag/Cl^-}} + \frac{RT}{F}\ln (a_{\mathrm{Cl^-}})_2\right],$$
$$\mathscr{E} = \frac{RT}{F}\ln\frac{(a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{Cl^-}})_2}{(a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{Cl^-}})_1} = \frac{2RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1}.$$

Comparando con la ecuación (17.61), vemos que

$$\mathscr{E} = -2\mathscr{E}_{\mathrm{st}}. \tag{17.65}$$

La medición del potencial de esta doble celda proporciona el valor de $\mathscr{E}_{\mathrm{st}}$ mediante la ecuación (17.65).

Cada medición del potencial de una celda cuyos electrodos requieren diferentes electrólitos, conlleva el problema del potencial de unión líquida entre los electrólitos. El problema puede resolverse de dos maneras, midiendo el potencial de unión o eliminándolo. El potencial de unión puede eliminarse diseñando el experimento, como arriba, de forma que la unión líquida no aparezca. O, en vez de utilizar dos celdas, escogiendo un electrodo de referencia que utilice el mismo electrólito que el electrodo que se está estudiando. Esta es con frecuencia la mejor manera de eliminar la unión líquida, aunque no siempre es posible.

Suele utilizarse un puente salino, una gelatina de agar saturada con KCl o NH_4NO_3, para conectar dos compartimientos electródicos. Este diseño introduce dos uniones líquidas, cuyos potenciales se oponen entre sí y el potencial de unión neto es muy pequeño. La razón física para la cancelación de estos dos potenciales es compleja. El uso de una gelatina tiene algunas ventajas por sí misma: previene el efecto de sifón si el nivel de los

electrólitos difiere en los dos compartimientos, y desacelera tanto la difusión iónica que los potenciales de unión, cualesquiera que sean, se estabilizan en valores de reproducción muy rápida.

17.19 PROCESOS ELECTROQUIMICOS TECNICOS

Los procesos electroquímicos prácticos se dividen de forma natural en procesos consumidores de potencia y productores de potencia. Los procesos industriales de preparación de electrólitos consumen potencia eléctrica y producen sustancias de alta energía. Las sustancias típicas que se producen en el cátodo son: hidrógeno e hidróxido de sodio en la electrólisis de la salmuera; aluminio, magnesio y metales alcalinos y alcalino-térreos en la electrólisis de sales fundidas. La galvanoplastia y el electrorefinado de metales son procesos catódicos técnicos importantes. Sustancias que se producen en el ánodo son: oxígeno en la electrólisis del agua y cloro en la electrólisis de la salmuera y cloruros fundidos; peróxido de hidrógeno; perclorato de potasio; y recubrimientos de óxido para acabados decorativos sobre aluminio anodizado. La disolución anódica de un metal es importante en el electrorefinado y electromaquinado de metales.

Los procesos productores de potencia tienen lugar en la celda electroquímica; estos procesos consumen sustancias de alta energía y producen potencia eléctrica. En la sección 17.21 se describen dos dispositivos importantes.

Es interesante resaltar que la invención de la celda electroquímica por Alessandro Volta en 1800 es, de hecho, una reinvención. Excavaciones arqueológicas recientes en Oriente Próximo han descubierto lo que parece ser una celda electroquímica basada en electrodos de hierro y cobre. El dispositivo data de entre 300 a.C. y 300 d.C. Hay cierta evidencia de que ya por el 2500 a.C. los egipcios conocían la forma de galvanoplastiar objetos.

17.20 CELDAS ELECTROQUIMICAS COMO FUENTES DE ENERGIA

Es importante observar que, en principio, cualquier reacción química puede ser dispuesta para realizar trabajo en una celda electroquímica. Si la operación de la celda es reversible, el trabajo eléctrico obtenido es $W_{el} = -\Delta G$, o sea,

$$W_{el} = -\Delta H + T\Delta S = -\Delta H + Q_{rev}$$
$$= -\Delta H\left(1 - \frac{Q_{rev}}{\Delta H}\right).$$

En muchos casos prácticos, el aumento de entropía no es muy grande, de forma que $T\Delta S/\Delta H$ es relativamente pequeño y

$$W_{el} \approx -\Delta H.$$

Esto significa que el trabajo eléctrico que se produce es ligeramente menor que la disminución de la entalpía de la reacción. Obsérvese que si simplemente dejamos que la reacción tenga lugar sin producir trabajo, se desprenderá la cantidad de calor $-\Delta H$. Esto puede usarse para calentar una caldera que a su vez puede hacer funcionar una turbina. Pero esta máquina de calor está sujeta a las restricciones de Carnot. El trabajo eléctrico que puede producir un generador accionado por una turbina sería

$$W_{el} = -\Delta H\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1}\right).$$

Esta cantidad de trabajo es bastante menor (como norma tres o cinco veces menor) que el que se obtendría electroquímicamente a partir de la misma reacción. Por tanto, la celda electroquímica ofrece posibilidades de una producción eficiente de energía eléctrica a partir de fuentes químicas que no pueden ser igualadas por ningún otro dispositivo.

17.20.1 Clasificación de las celdas electroquímicas

Podemos clasificar las celdas electroquímicas que proporcionan energía eléctrica en tres tipos generales.

1. Celdas primarias. Estas se constituyen con materiales de alta energía que reaccionan químicamente y producen energía eléctrica. La reacción de celda no es reversible y cuando los materiales se consumen, el dispositivo debe ser desechado. Ejemplos típicos de celdas primarias son las pilas de linterna comunes (la celda de LeClanché) y las celdas de cinc-mercurio usadas en cámaras fotográficas, relojes, aparatos para sordos, relojes de pulsera y otros artículos familiares.

2. Celdas secundarias. Estos dispositivos son reversibles. Después de proporcionar energía, los materiales de alta energía pueden reconstituirse imponiendo una corriente desde una fuente energética exterior en la dirección inversa. La reacción de la celda se invierte y el dispositivo se «recarga».

   El ejemplo más importante de una celda secundaria es la batería de plomo para almacenamiento utilizada en los automóviles. Otros ejemplos de celdas secundarias son la celda de Edison y las celdas recargables de níquel-cadmio usadas en calculadoras y linternas.

3. Celdas de combustible. La celda de combustible, al igual que la celda primaria, utiliza materiales de alta energía para producir potencia. Difiere de la celda primaria en que se diseña para que acepte una alimentación continua del «combustible», y los «combustibles» son materiales que consideramos casi siempre combustibles, como el hidrógeno, carbono e hidrocarburos. Se espera poder llegar a usar carbón no lavado y petróleo.

17.20.2 Requerimientos para una fuente de energía

Si hemos de extraer energía de una celda electroquímica, como

$$P = \mathscr{E} I, \tag{17.66}$$

se deduce que el producto del potencial de celda y la corriente debe permanecer a un valor razonable durante la vida útil de una celda. La corriente, I, se distribuye sobre el área total del electrodo, A. La corriente que entra o sale por unidad de área de la superficie del electrodo es la densidad de corriente, i. Por tanto,

$$i = \frac{I}{A}. \tag{17.67}$$

Esta densidad de corriente implica una velocidad de reacción definida por cada unidad de área del electrodo. Supongamos que extraemos una corriente I de la celda. Para nuestro razonamiento, supongamos que el electrodo negativo es un electrodo de hidrógeno. Enton-

ces se extrae carga por cada unidad de área del electrodo a una velocidad $i = (1/A)\,dQ/dt = I/A$. A medida que los electrones abandonan el platino del electrodo H^+/H_2, debe ionizarse más H_2, $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$, o el potencial del electrodo cambiará a un valor menos negativo. Si la velocidad a la que se producen los electrones por la ionización del hidrógeno es comparable a la velocidad a la que los electrones abandonan el platino para entrar al circuito externo, entonces el potencial del electrodo se acercará al valor del potencial del circuito abierto. Por otro lado, si la reacción en el electrodo es tan lenta que los electrones no son sustituidos rápidamente cuando se incorporan al circuito externo, entonces el potencial del electrodo será sustancialmente diferente del potencial del circuito abierto. De forma similar, si la reacción en el electrodo positivo es lenta, los electrones que llegan del circuito externo no se consumen rápidamente por la reacción electródica y el potencial del electrodo positivo se vuelve mucho menos positivo. Concluimos que cuando una celda proporciona energía, el potencial de la celda disminuye hasta que el electrodo positivo se vuelve menos positivo y el electrodo negativo menos negativo.

Las curvas de la figura 17.9 muestran el potencial de celda en función del tiempo para varias celdas que han sido conectadas a un dispositivo que extrae una densidad de corriente i_1. Las reacciones electródicas en las celdas A y B son demasiado lentas y la extracción de corriente no puede mantenerse. El potencial de celda disminuye rápidamente a cero, y la energía, $\mathscr{E}I$, también decae a cero. Ambas celdas proporcionan inicialmente una pequeña cantidad de energía, pero ninguna celda es capaz de representar una fuente de energía práctica. Por otro lado, las reacciones electródicas en la celda C tienen rapidez suficiente para restablecer la carga de electrones. El potencial de la celda disminuye algo, pero alcanza un valor estacionario relativamente alto por un largo periodo de tiempo, así que la energía obtenida, $\mathscr{E}I$, es sustancial. Si se extrae una corriente mayor de la celda C ($i_2 > i_1$), el potencial disminuye un poco más, pero aún es bastante alto. Aun en estas circunstancias, la celda C es una fuente de energía práctica. La disminución rápida del potencial de celda, como al final de las curvas C, señala el agotamiento de los materiales activos, el «combustible». Si se suministra más «combustible», la curva permanecerá plana y la celda continuará proporcionando energía.

Concluimos que para que una celda sea una fuente de energía práctica, las reacciones electródicas deben ser rápidas. Las reacciones deben ocurrir con rapidez suficiente para que el potencial de la celda disminuya sólo ligeramente por debajo del potencial del circuito abierto. El problema de diseñar una celda de combustible para quemar carbón está en encontrar superficies electródicas en las cuales ocurran rápidamente las reacciones apropiadas a temperaturas razonables. ¿Es posible inventar la catálisis apropiada? El tiempo lo dirá.

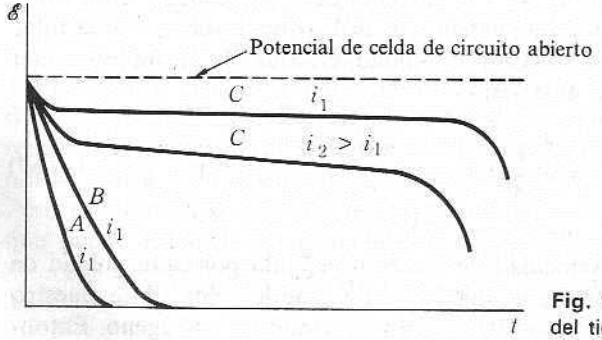


Fig. 17.9 Potencial de celda con carga en función del tiempo.

17.21 DOS FUENTES DE ENERGIA PRACTICAS

17.21.1 Celda de almacenamiento de plomo

Consideremos primero la celda de almacenamiento de plomo-ácido. A medida que extraemos corriente de la celda, en la placa positiva, el cátodo, se reduce PbO_2 a $PbSO_4$:

$$PbO_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O,$$

mientras que en la placa negativa, el ánodo, el plomo se oxida a $PbSO_4$,

$$Pb(s) + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-.$$

El potencial de la celda es 2,0 V. A medida que se extrae corriente de la celda, el potencial de ésta no disminuye mucho, así que la energía, $\mathscr{E}I$, está cerca del valor reversible, $\mathscr{E}_{rev}I$. Del dispositivo completamente cargado pueden extraerse corrientes bastante grandes —cientos de amperes— sin que el potencial disminuya excesivamente.

Cuando la celda necesita ser recargada, utilizamos una fuente de poder externa para impulsar a la corriente a través de la celda en la dirección inversa; la placa positiva es ahora el ánodo donde se oxida el $PbSO_4$ a PbO_2 y la placa negativa es el cátodo donde se reduce el $PbSO_4$ a Pb. La diferencia de potencial que debe aplicarse para recargar la celda tiene que ser mayor que la diferencia de potencial durante la descarga, pero no excesivamente mayor. La eficiencia de voltaje de la celda está definida como:

$$\text{Eficiencia de voltaje} = \frac{\text{voltaje promedio durante la descarga}}{\text{voltaje promedio durante la carga}}.$$

La eficiencia de voltaje en la celda de plomo-ácido es de cerca del 80 %. Esta casi reversibilidad es una consecuencia de la rapidez de las reacciones químicas en la celda. Como hemos visto, la habilidad para alimentar corrientes elevadas a potenciales próximos al potencial del circuito abierto significa que las reacciones químicas en los electrodos son rápidas. A medida que la carga se extrae por la corriente, el potencial debería disminuir, pero la reacción química es tan rápida que restituye el potencial.

TERMINOLOGIA ELECTROQUIMICA

Una vez descrita una celda, puede medirse su potencial y decidir de una vez por todas cuál es el electrodo positivo (placa positiva) y cuál el negativo (placa negativa). Nada de lo que ocurra después lo cambiará.

Además, la oxidación *siempre* ocurre en el ánodo y la reducción *siempre* ocurre en el cátodo. El hecho de que un electrodo sea un cátodo o un ánodo depende de la dirección del flujo de corriente. En cualquier celda secundaria, las relaciones son

Placa	Descarga	Carga
Positiva	Cátodo	Anodo
Negativa	Anodo	Cátodo

En una celda primaria, sólo ocurre descarga, por lo que sólo interesa el contenido del título «Descarga».

Si comparamos la cantidad de carga obtenida de la celda de plomo-ácido con la cantidad que hay que pasar para cargar la celda, obtenemos valores del 90 al 95 % e incluso mayores en circunstancias especiales. Esto significa que se disipa una cantidad de la corriente de carga muy pequeña en reacciones secundarias (como la electrólisis del agua). En términos generales, la celda de almacenamiento de plomo es un dispositivo extraordinario: es altamente eficiente, sus versiones más grandes pueden durar de 20 a 30 años (con un mantenimiento adecuado) y puede reciclarse cientos de veces. Sus mayores desventajas son su gran peso (con almacenamiento de energía en relación al peso) y que si deja de utilizarse cuando está descargada parcialmente puede estropearse en poco tiempo debido al crecimiento de grandes cristales de $PbSO_4$, que no son reducidos u oxidados con facilidad por la corriente de carga; este fallo se conoce como «sulfatación».

Para el cambio de energía de Gibbs estándar en una celda de plomo-ácido, tenemos (para un cambio de dos electrones):

$$\Delta G^\circ = -376{,}97 \text{ kJ/mol};$$
$$\Delta H^\circ = -227{,}58 \text{ kJ/mol};$$
$$Q_{rev} = T\,\Delta S^\circ = +149{,}39 \text{ kJ/mol}.$$

Obsérvese que la reacción es endotérmica si el trabajo de la celda es reversible. Estas cifras significan que no está disponible sólo el cambio de energía, el ΔH, para proporcionar trabajo eléctrico, sino también la cantidad de calor, $Q_{rev} = T\Delta S$, que fluye desde el entorno para mantener a la celda isotérmica, puede convertirse en trabajo eléctrico. La relación

$$\frac{-\Delta G^\circ}{-\Delta H^\circ} = \frac{376{,}97}{277{,}58} = 1{,}36,$$

compara el trabajo eléctrico que puede producirse por la disminución de la entalpía de los materiales. El 36 % extra es la energía que fluye desde el entorno.

17.21.2 Celda de combustible

La cuestión está en si los tipos de reacciones y los tipos de sustancias que comúnmente consideramos «combustibles» (hulla, petróleo, gas natural), pueden combinarse en las reacciones de quemado de combustible usuales de una manera electroquímica.

Probablemente la celda de combustible más famosa hasta ahora sea la celda de hidrógeno-oxígeno, que es utilizada en vehículos espaciales. Los electrodos constan de pantallas porosas de titanio cubiertas con una capa de un catalizador de platino. El electrólito es una resina de intercambio iónico que se mezcla con un material plástico que tiene la forma de una placa delgada. La combinación completa de los dos electrodos con la membrana plástica entre ellos es sólo de unos 0,5 mm de espesor. En la figura 17.10 se muestra un esquema del dispositivo. La resina se mantiene saturada con agua por medio de una mecha; el agua formada por la operación de la celda drena a través de la mecha y se recoge como agua potable. La conexión de varias de estas celdas eleva el voltaje hasta un valor práctico, mientras que el aumentar el área activa se incrementa la corriente que puede extraerse de la celda. Esta celda ha sido construida para suministrar una potencia de alrededor de un kilowatt.

La potencia disponible está limitada por la relativamente lenta reducción del oxígeno en la superficie del cátodo, $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$; este problema se presenta en

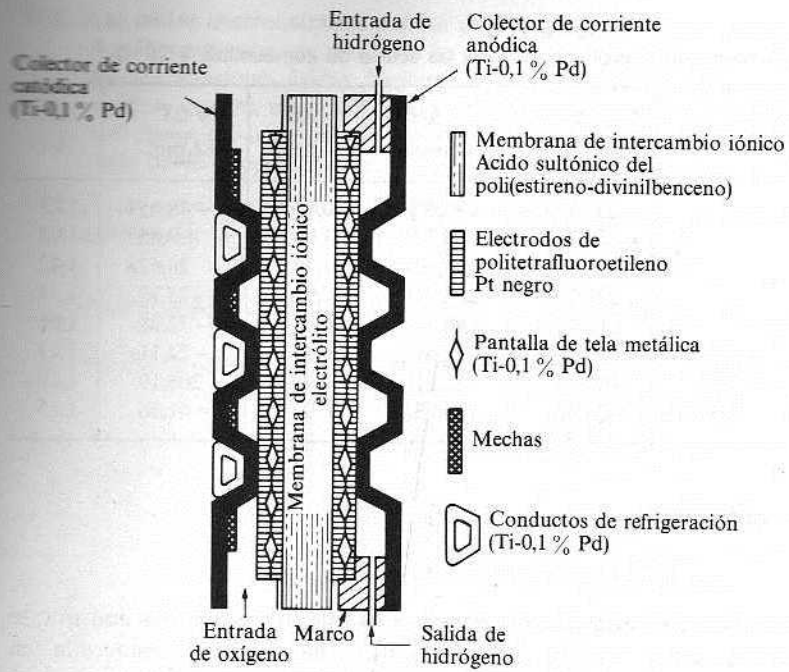


Fig. 17.10 Representación esquemática de una celda de combustible de hidrógeno-oxígeno sencilla de Gemini. (De *Fuel Cells and Fuel Batteries,* H. A. Leibhafsky y E. J. Cairns, Wiley, Nueva York, 1968.)

cualquier celda de combustible que utilice un electrodo de oxígeno. En la actualidad, el platino parece ser el mejor catalizador, pero aun así todavía no es todo lo bueno que se desea. La velocidad de la reacción anódica, $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$, la oxidación del hidrógeno en la superficie del platino, es relativamente rápida. Sin embargo, sería mejor que pudiéramos utilizar algo menos costoso que el platino como catalizador. A temperaturas altas, las velocidades de reacción son mayores y la eficiencia de la celda es mejor.

En la tabla 17.3 hemos listado las propiedades termodinámicas (a 25 °C) de varias reacciones deseables como reacciones de una celda de combustible. Cada una de las sustancias que se oxidan pueden, en principio, alcanzar el equilibrio en un electrodo. Por ejemplo, la oxidación del metanol puede expresarse como

$$CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-.$$

Este electrodo, combinado con un electrodo de oxígeno, proporcionaría una celda con un potencial de circuito abierto de 1,21 V. En plantas energéticas de estaciones de televisión, se ha utilizado una celda de combustible basada en metanol y aire en una solución de KOH. Todas las reacciones de la tabla 17.3 proporcionarían celdas con potenciales de alrededor de un volt.

Se han construido celdas basándose en la oxidación del carbono en dióxido de carbono. Se requieren temperaturas relativamente altas (500 a 700 °C). Una versión utiliza como electrólito un carbonato de sodio fundido. Las reacciones son:

$$\text{Anodo} \qquad C + 2CO_3^{2-} \longrightarrow 3CO_2 + 4e^-$$

$$\text{Cátodo} \qquad O_2 + 2CO_2 + 4e^- \longrightarrow 2CO_3^{2-}$$

Tabla 17.3
Propiedades termodinámicas de posibles reacciones de celdas de combustible a 25 °C

Reacción	$\frac{-\Delta G}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{-\Delta H}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{-\Delta G^\circ}{-\Delta H^\circ}$	$\frac{T\Delta S^\circ}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{\mathscr{E}^\circ}{\text{V}}$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	237,178	285,830	0,83	−48,651	1,23
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	394,359	393,509	1,002	+0,857	1,02
$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	137,152	110,524	1,24	26,628	1,42
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	257,207	282,985	0,91	−25,77	1,33
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	817,96	890,36	0,92	−72,38	1,06
$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	702,36	726,51	0,97	−24,11	1,21
$C_8H_{18} + \frac{25}{2}O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$	5306,80	5512,10	0,96	−205,19	1,10
$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	1325,36	1366,82	0,97	−41,36	1,15

La reacción global es simplemente

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2.$$

Una de las dificultades con las celdas de alta temperatura es que los materiales con que se construyen pueden corroerse muy rápido. Esta desventaja ha de ser considerada en relación con el aumento de la potencia disponible a alta temperatura.

Se han oxidado con buenos resultados hidrocarburos como metano, propano y decano en celdas de combustible, aun a temperaturas inferiores a 100 °C. Es razonable esperar que estos dispositivos serán mejorados en el futuro.

Como alternativa a la oxidación directa del hidrocarburo en el electrodo, la sustancia puede ser reformada a altas temperaturas por la reacción

$$CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2,$$

y el hidrógeno se oxida en el ánodo. Este método puede ser el más acertado para utilizar hidrocarburos y aun carbono como combustibles electroquímicos.

PREGUNTAS

17.1 Explíquese el significado de la ecuación (17.11) en función del trabajo reversible requerido para llevar un ion metálico M^{+z} desde infinito hasta el metal M mantenido a un potencial ϕ.

17.2 Bosquéjese el potencial ϕ_{H^+/H_2} en función de a_{H^+} para el electrodo de hidrógeno. Supóngase que $f = p = 1$ para H_2. Explíquese por qué aumenta el potencial cuando a_{H^+} incrementa su valor, desde el punto de vista de la «tendencia al escape» de los electrones del Pt y los iones acuosos H^+.

17.3 Expóngase el razonamiento lógico que lleva a la conclusión de que K es el metal alcalino más «activo» de la tabla 17.1.

17.4 Considérese una celda formada por las dos medias celdas del ejemplo 17.4. ¿A qué valor de las actividades iónicas tendrá el potencial de celda medido el valor $\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \mathscr{E}^\circ_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}$? ¿Cómo se calcularía la constante de equilibrio global? Contrástese este procedimiento con la dificultad que implica la medición directa de K.

17.5 Utilícese la tabla 17.1 para decidir si es probable que el cinc metálico reduzca al ion cobre, $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$.

17.6 Las celdas electroquímicas pueden producir trabajo. Imaginemos dos electrodos de hidrógeno A y B conectados por medio de un alambre externo con un contacto eléctrico apropiado entre las dos soluciones ácidas. Supóngase que $a_{H^+}(A) = a_{H^+}(B)$, y que $f = p$ para A y para B. Si $p_{H_2}(B) = 2p_{H_2}(A)$, muéstrese que la reacción de celda neta corresponde a la expansión de un gas, que puede producir trabajo en el exterior de la celda. Analícese el trabajo producido por la celda desde el punto de vista de la corriente producida (¿cómo?) en el alambre externo.

17.7 ¿Cuál es el destino de la energía que *no* fluye hacia el entorno en la reacción de celda del ejemplo de la sección 17.10.1?

PROBLEMAS

A menos que se indique otra cosa, en los problemas siguientes la temperatura deberá tomarse como 25 °C.

17.1 Calcúlese el potencial de celda y encuéntrese la reacción de celda para cada una de las celdas (datos de la Tabla 17.1):

a) $Ag(s)|Ag^+(aq,\ a_\pm = 0{,}01)\,\|\,Zn^{2+}(a_\pm = 0{,}1)|Zn(s)$;
b) $Pt(s)|Fe^{2+}(aq,\ a_\pm = 1{,}0),\ Fe^{3+}(aq,\ a_\pm = 0{,}1)\,\|\,Cl^-(aq,\ a_\pm = 0{,}001)|AgCl(s)|Ag(s)$;
c) $Zn(s)|ZnO_2^{2-}(aq,\ a_\pm = 0{,}1),\ OH^-(aq,\ a_\pm = 1)|HgO(s)|Hg(l)$.

¿Es espontánea la reacción de celda en todos los casos?

17.2 Calcúlese la constante de equilibrio para cada una de las reacciones del problema anterior.

17.3 Utilizando los datos de la tabla 17.1, calcúlese la constante de equilibrio para cada una de las reacciones:

a) $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$;
b) $Zn^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-}$;
c) $3H_2O + Fe \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s) + \frac{3}{2}H_2$;
d) $Fe + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 3Fe^{2+}$;
e) $3HSnO_2^- + Bi_2O_3 + 6H_2O + 3OH^- \rightleftharpoons 2Bi + 3Sn(OH)_6^{2-}$;
f) $PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$.

17.4 La celda de almacenamiento de Edison se simboliza como

$$Fe(s)|FeO(s)|KOH(aq, a)|Ni_2O_3(s)|NiO(s)|Ni(s).$$

Las reacciones de media celda son:

$$Ni_2O_3(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2NiO(s) + 2OH^-, \qquad \phi^\circ = 0{,}4\ V;$$
$$FeO(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s) + 2OH^-, \qquad \phi^\circ = -0{,}87\ V.$$

a) ¿Cuál es la reacción de celda?
b) ¿Cómo depende el potencial de celda de la actividad del KOH?
c) ¿Cuánta energía eléctrica puede obtenerse por kilogramo de materiales activos en la celda?

17.5 Considérese la celda de almacenamiento de plomo

$$Pb(s)|PbSO_4(s)|H_2SO_4(aq, a)|PbSO_4(s)|PbO_2(s)|Pb(s),$$

en la que $\phi^\circ_{SO_4^{2-}/PbSO_4/Pb} = -0{,}356$ V, y $\phi^\circ_{SO_4^{2-}/PbO_2/PbSO_4/Pb} = +1{,}685$ V.

a) Si el potencial de celda es 2,016 V, calcúlese la actividad del ácido sulfúrico.
b) Escríbase la reacción de celda. ¿Es esta reacción espontánea?
c) Si la celda produce trabajo (descarga), la reacción se lleva a cabo en una dirección, mientras que si se destruye trabajo (carga), la reacción se realiza en la dirección opuesta. ¿Cuánto trabajo debe destruirse por mol de PbO_2 producido si el potencial promedio durante la carga es 2,15 V?

d) Bosquéjese la dependencia del potencial de celda de la actividad del ácido sulfúrico.
e) ¿Cuánta energía eléctrica puede obtenerse por kilogramo de materiales activos en la celda?

17.6 Considérese la celda

$$Hg(l)|Hg_2SO_4(s)|FeSO_4\,(aq, a = 0{,}01)|Fe(s)$$

a) Escríbase la reacción de celda.
b) Calcúlese el potencial de celda, la constante de equilibrio para la reacción de celda y el cambio de energía de Gibbs estándar a 25 °C (datos de la Tabla 17.1).

17.7 Para el electrodo SO_4^{2-} (aq, $a_{SO_4^{2-}}$)$|PbSO_4(s)|Pb(s)$, $\phi^\circ = -0{,}356$ V.

a) Si este electrodo es el del lado derecho y el EEH es el electrodo del lado izquierdo, el potencial de celda es $-0{,}245$ V. ¿Cuál es la actividad del ion sulfato en esta celda?
b) Calcúlese la actividad iónica media del ácido sulfúrico en la celda

$$Pt(s)|H_2(g, 1\text{ atm})|H_2SO_4(aq, a)|PbSO_4(s)|Pb(s)$$

si el potencial de celda es $-0{,}220$ V. (*Nota:* El electrodo de la izquierda no es el EEH.)

17.8 Considérese la celda

$$Pt(s)|H_2(g, 1\text{ atm})|H^+(aq, a = 1), Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)|Pt(s),$$

con $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$, $\phi^\circ = 0{,}771$ V.

a) Si el potencial de celda es 0,712 V, ¿cuál es la relación de concentraciones del Fe^{2+} y el Fe^{3+}?
b) ¿Cuál es la relación entre estas concentraciones si el potencial de celda es 0,830 V?
c) Calcúlese la fracción de hierro total presente como Fe^{3+} a $\phi = 0{,}650$ V, 0,700 V, 0,750 V, 0,771 V, 0,800 V, 0,850 V y 0,900 V. Grafíquese esta fracción como una función de ϕ.

17.9 Los potenciales estándar a 25 °C son:

$$Pd^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s), \qquad \phi^\circ = 0{,}83\text{ V};$$
$$PdCl_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s) + 4Cl^-(aq), \qquad \phi^\circ = 0{,}64\text{ V}.$$

a) Calcúlese la constante de equilibrio para la reacción $Pd^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons PdCl_4^{2-}$.
b) Calcúlese el ΔG° para esta reacción.

17.10 a) Calcúlese el potencial del electrodo $Ag^+|Ag$. $\phi = 0{,}7991$ V, para las actividades $Ag^+ = 1$, 0,1, 0,01 y 0,001.
b) Para el AgI, $K_{ps} = 8{,}7 \times 10^{-17}$, ¿cuál será el potencial del electrodo $Ag^+|Ag$ en una solución saturada de AgI?
c) Calcúlese el potencial estándar del electrodo $I^-|AgI|Ag$.

17.11 Una solución 0,1 mol/l de NaCl se titula como $AgNO_3$. La titulación se sigue potenciométricamente, utilizando un hilo de plata como electrodo indicador y un electrodo de referencia apropiado. Calcúlese el potencial del hilo de plata cuando la cantidad de $AgNO_3$ añadido es 50 %, 90 %, 99 %, 99,9 %, 100 %, 100,1 %, 101 %, 110 % y 150 % en relación estequiométrica (ignórese el cambio en volumen de la solución)

$$\phi^\circ_{Cl^-|AgCl|Ag} = 0{,}222\text{ V}, \qquad \phi^\circ_{Ag^+|Ag} = 0{,}799\text{ V},$$

para el cloruro de plata, $K_{ps} = 1{,}7 \times 10^{-10}$.

17.12 Considérese la pareja $O + e^- \rightleftharpoons R$, siendo la actividad de todas las especies oxidadas y reducidas la unidad. ¿Cuál debe ser el valor de ϕ para la pareja si el reductor R ha de liberar hidrógeno a 1 atm a partir de

a) una solución ácida, $a_{H^+} = 1$?
b) agua a pH = 7?
c) ¿En qué es mejor agente reductor el hidrógeno, en una solución ácida o en una básica?

17.13 Considérese la misma pareja a las mismas condiciones del problema anterior. ¿Cuál debe ser el valor de ϕ° de la pareja si el oxidante libera oxígeno a 1 atm utilizando la reacción de media celda

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-, \qquad \phi^\circ = 0{,}401\ V,$$

a) a partir de una solución básica, $a_{OH^-} = 1$?
b) a partir de una solución ácida, $a_{H^+} = 1$?
c) a partir de agua a pH = 7?
d) ¿En qué es mejor agente oxidante el oxígeno, en una solución ácida o en una básica?

17.14 Utilizando los valores de potenciales estándar de la tabla 17.1, calcúlese la energía molar de Gibbs estándar μ° de los iones Na^+, Pb^{2+}, Ag^+.

17.15 Calcúlese $\mu^\circ_{Fe^{3+}}$ a partir de los datos: $\phi^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}771$ V, $\phi^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}440$ V.

17.16 Considérese la reacción de media celda

$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq).$$

Si $\mu^\circ(AgCl) = -109{,}721$ kJ/mol y si $\phi^\circ = +0{,}222$ V para esta media celda, calcúlese la energía de Gibbs estándar del $Cl^-(aq)$.

17.17 A 25 °C para el potencial de la celda,

$$Pt|H_2(g, f = 1)|HCl(aq, m)|AgCl(s)|Ag(s),$$

como una función de m, la molalidad del HCl, tenemos

m/(mol/kg)	$\mathscr{E}$/V	m/(mol/kg)	$\mathscr{E}$/V	m/(mol/kg)	$\mathscr{E}$/V
0,001	0,579 15	0,02	0,430 24	0,5	0,272 31
0,002	0,544 25	0,05	0,385 88	1	0,233 28
0,005	0,498 46	0,1	0,352 41	1,5	0,207 19
0,01	0,464 17	0,2	0,318 74	2	0,186 31
				3	0,151 83

Calcúlese $\mathscr{E}^\circ$ y $\gamma_\pm$ para HCl a $m = 0{,}001$, 0,01, 0,1, 1, 3.

17.18 El potencial estándar del electrodo de quinhidrona es $\phi^\circ = 0{,}6994$ V. La reacción de media celda es

$$Q(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons QH_2(s).$$

Utilizando un electrodo de calomel como electrodo de referencia, $\phi^\circ_{Cl^-/Hg_2Cl_2|Hg} = 0{,}2676$ V, tenemos la celda

$$Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|HCl(aq, a)|Q \cdot QH_2(s)|Au(s).$$

El compuesto $Q \cdot QH_2$, quinhidrona, es poco soluble en agua, produciendo concentraciones iguales de Q, quinona, y QH_2, hidroquinona. Utilizando los valores de los coeficientes de actividad iónica media para el HCl dados en la tabla 16.1, calcúlese el potencial de esta celda a $m_{HCl} = 0{,}001$, 0,005, 0,01.

17.19 H. S. Harned y W. J. Hamer [*J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 33 (1935)] presentan valores para el potencial de la celda

$$Pb(s)|PbSO_4(s)|H_2SO_4(aq, a)|PbSO_4(s)|PbO_2(s)|Pt(s),$$

sobre un amplio intervalo de temperaturas y concentraciones de H_2SO_4. En una solución 1 m de H_2SO_4 encontraron, entre 0 °C y 60 °C,

$$\mathscr{E}/V = 1{,}91737 + 56{,}1(10^{-6})t + 108(10^{-8})t^2,$$

donde t es la temperatura en grados Celsius.

a) Calcúlese ΔG, ΔH y ΔS para la reacción de celda a 0 °C y 25 °C.
b) Para las medias celdas a 25 °C,

$$PbO_2(s) + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O, \quad \phi^\circ = 1{,}6849\ V;$$
$$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}, \quad \phi^\circ = -0{,}3553\ V.$$

Calcúlese el coeficiente de actividad iónica media en 1 m de H_2SO_4 a 25 °C. Supóngase que la actividad del agua es la unidad.

17.20 A 25 °C, el potencial de la celda

$$Pt(s)|H_2(g, f = 1)|H_2SO_4(aq, a)|Hg_2SO_4(s)|Hg(l),$$

es 0,61201 V en una solución 4 m de H_2SO_4; $\mathscr{E}^\circ = 0{,}61515$ V. Calcúlese el coeficiente de actividad iónica media en 4 m de H_2SO_4. [H. S. Harned y W. J. Hamer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 27 (1933).]

17.21 En una solución 4 m de H_2SO_4, el potencial de la celda del problema 17.19 es 2,0529 V a 25 °C. Calcúlese el valor de la actividad del agua en 4 m de H_2SO_4 utilizando el resultado del problema anterior.

17.22 Entre 0 °C y 90 °C, el potencial de la celda

$$Pt(s)|H_2(g, f = 1)|HCl(aq, m = 0{,}1)|AgCl(s)|Ag(s),$$

está dado por

$$\mathscr{E}/V = 0{,}35510 - 0{,}3422(10^{-4})t - 3{,}2347(10^{-6})t^2 + 6{,}314(10^{-9})t^3,$$

donde t es la temperatura en grados Celsius. Escríbase la reacción de celda y calcúlense ΔG, ΔH y ΔS para la celda a 50 °C.

17.23 Escríbase la reacción de celda y calcúlese el potencial de las siguientes celdas sin transferencia.
a) $Pt(s)|H_2(g, p = 1\ atm)|HCl(aq, a)|H_2(g, p = 0{,}5\ atm)|Pt(s)$
b) $Zn(s)|Zn^{2+}(aq, a = 0{,}01)\,\vdots\,Zn^{2+}(aq, a = 0{,}1)|Zn(s)$.

17.24 A 25 °C, el potencial de la celda con transferencia

$$Pt(s)|H_2(g, f = 1)|HCl(aq, a_\pm = 0{,}009048)\,\vdots\,HCl(aq, a_\pm = 0{,}01751)|H_2(g, f = 1)|Pt(s),$$

es 0,02802 V. La celda correspondiente sin transferencia tiene un potencial de 0,01696 V. Calcúlese el número de transferencia del ion H^+ y el valor del potencial de unión.

17.25 Considérese la reacción

$$Sn + Sn^{4+} \rightleftharpoons 2Sn^{2+}.$$

Si el estaño metálico se encuentra en equilibrio con una solución de Sn^{2+} en la que $a_{Sn^{2+}} = 0{,}100$, ¿cuál es la actividad de equilibrio del ion Sn^{4+}? Utilícense los datos de la tabla 17.1.

17.26 Considérese una celda de Daniell que contiene 100 cm^3 de una solución 1,00 mol/l de $CuSO_4$ en el compartimiento del electrodo positivo y 100 cm^3 de una solución 1,00 mol/l de $ZnSO_4$ en el compartimiento del electrodo negativo. El electrodo de cinc tiene tamaño suficiente para no limitar la reacción.
a) Calcúlese el potencial de celda después de que se ha consumido 0 %, 50 %, 90 %, 99 %, 99,9 % y 99,99 % del sulfato de cobre disponible.
b) ¿Cuál es la energía eléctrica total que puede extraerse de la celda? (*Nota:* $\Delta G_{total} = \int_0^{\xi_e} (\partial G/\partial \xi)_{T,p}\, d\xi$.)
c) Grafíquese el potencial de celda como una función de la fracción de la energía total proporcionada.

17.27 Un electrodo de platino se sumerge en 100 ml de una solución en la que la suma de las concentraciones de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} es 0,100 mol/l.

a) Bosquéjese la fracción de los iones que están presentes como Fe^{3+} como una función de potencial del electrodo.

b) Si se añade Sn^{2+} a la solución, se produce la reacción $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$. Supóngase que inicialmente todo el hierro está presente como Fe^{3+}. Grafíquese el potencial del platino después de la adición de 40 ml, 49,0 ml, 49,9 ml, 49,99 ml, 50,0 ml, 50,01 ml, 50,10 ml, 51,0 ml y 60 ml de una solución 0,100 mol/l de Sn^{2+}.

18

Fenómenos superficiales

18.1 ENERGIA SUPERFICIAL Y TENSION SUPERFICIAL

Consideremos un sólido compuesto de moléculas esféricas ordenadas en un empaquetamiento compacto. Las moléculas están unidas por medio de la energía cohesiva E por mol y $\epsilon = E/N$ por molécula. Cada molécula está unida a otras doce y la fuerza del enlace es $\epsilon/12$. Si la capa superficial también es compacta, una molécula superficial está unida solo a nueve de sus vecinas. La energía total de enlace de la molécula superficial será $9\epsilon/12 = \frac{3}{4}\epsilon$. Según esta descripción muy general, concluimos que una molécula superficial está unida con solo un 75 % de la energía de unión de una molécula del interior. Por tanto, la energía de una molécula de la superficie del sólido es mayor que la de una molécula del interior. Para llevar una molécula del interior a la superficie del sólido debe suministrársele energía. Este argumento también es válido para líquidos.

Supongamos que se extiende una película de líquido en un bastidor de alambre que posee un lado móvil (Fig. 18.1). Para aumentar el área de la película en dA, debe realizarse una cantidad proporcional de trabajo. La energía de Gibbs de la película aumenta en $\gamma\, dA$, donde γ es la energía de Gibbs superficial por unidad de área. El aumento en la energía de Gibbs implica que al movimiento del alambre se opone una fuerza f; si el alambre se mueve una distancia dx, el trabajo realizado es $f\, dx$. Estos dos aumentos de energía son iguales, por lo que

$$f\, dx = \gamma\, dA.$$

Si l es la longitud de la parte móvil, el aumento en área es $2(l\, dx)$. El factor dos se debe a que la película tiene dos lados Por tanto,

$$f\, dx = \gamma(2l)\, dx \qquad \text{o bien} \qquad f = 2l\gamma.$$

Fig. 18.1 Película extendida.

Tabla 18.1
Tensión superficial de líquidos a 20 °C

Líquido	$\gamma/(10^{-3}$ N/m)	Líquido	$\gamma/(10^{-3}$ N/m)
Acetona	23,70	Eter etílico	17,01
Benceno	28,85	*n*-hexano	18,43
Tetracloruro de carbono	26,95	Alcohol metílico	22,61
Acetato de etilo	23,9	Tolueno	28,5
Alcohol etílico	22,75	Agua	72,75

La longitud de la película en contacto con el alambre es l en cada lado o una longitud total de $2l$. La fuerza que actúa por unidad de longitud del alambre en contacto con la película es la *tensión superficial* del líquido, $f/2l = \gamma$. La tensión superficial actúa como una fuerza que se opone al aumento en área del líquido. La unidad SI para la tensión superficial es el newton por metro, que es numéricamente igual a la razón del aumento de la energía de Gibbs superficial con el área, en joules por metro cuadrado. La magnitud de la tensión superficial de líquidos comunes es del orden de decenas de milinewtons por metro. En la tabla 18.1 se dan algunos valores

18.2 MAGNITUD DE LA TENSION SUPERFICIAL

Por el argumento utilizado en la sección 18.1, estimamos que los átomos de la superficie tienen una energía de alrededor del 25 % mayor que las que se encuentran en el interior. Esta energía de exceso no se observa en sistemas de tamaño ordinario, ya que el número de moléculas de la superficie es una fracción insignificante del número total de moléculas presentes. Consideremos un cubo de lado a. Si las moléculas tienen un diámetro de 10^{-10} m, entonces pueden colocarse $10^{10}a$ moléculas en cada lado; el número de moléculas en el cubo es $(10^{10}a)^3 = 10^{30}a^3$. En cada cara habrá $(10^{10}a)^2 = 10^{20}a^2$ moléculas, como hay seis caras, resulta un total de $6(10^{20}a^2)$ moléculas sobre la superficie del cubo. La fracción de moléculas sobre la superficie es $6(10^{20}a^2)/10^{30}a^3 = 6 \times 10^{-10}/a$. Si $a = 1$ metro, entonces sólo seis moléculas de cada 10 000 millones están en la superficie. En consecuencia, a menos que hagamos un esfuerzo considerable para observar la energía superficial, podemos ignorar su presencia lo mismo que habíamos hecho anteriormente en todos los planteamientos termodinámicos.

Si la razón superficie-volumen del sistema es muy grande, la energía superficial aparece de todos modos. Calcularemos el tamaño de la partícula cuya contribución a la energía superficial es, digamos, el 1 % de la energía total. Expresamos la energía en la forma

$$E = E_v V + E_s A,$$

donde V y A son el volumen y el área, E_v y E_s la energía por unidad de volumen y la energía por unidad de área. Pero $E_v = \epsilon_v N_v$ y $E_s = \epsilon_s N_s$, donde ϵ_v y ϵ_s son las energías por molécula en el interior y sobre la superficie, respectivamente; N_s y N_v son el número de moléculas por unidad de área y por unidad de volumen, respectivamente. Entonces,

$$E = E_v V\left(1 + \frac{E_s A}{E_v V}\right) = E_v V\left(1 + \frac{N_s \epsilon_s A}{N_v \epsilon_v V}\right).$$

Pero $N_s = 10^{20}$ m^{-2} y $N_v = 10^{30}$ m^{-3}, por lo que $N_s/N_v = 10^{-10}$ m; también el cociente $(\epsilon_s/\epsilon_v) = 1{,}25 \approx 1$. Así, tenemos

$$E = E_v V\left(1 + 10^{-10}\frac{A}{V}\right).$$

Si el segundo término debe ser el 1 % del valor del primero, entonces $0{,}01 = 10^{-10}\ A/V$. Esto requiere que $A/V = 10^8$. Si un cubo tiene de lado a, el área es $6a^2$ y el volumen a^3, así que $A/V = 6/a$. Por tanto, $6/a = 10^8$ y $a = 6 \times 10^{-8}$ m $= 0{,}06$ μm. Esto nos da una idea aproximada, aunque razonable, del tamaño máximo de partícula para el cual el efecto de la energía superficial se hace perceptible. En la práctica, los efectos superficiales son significativos para partículas que tienen un diámetro menor de 0,5 μm.

18.3 MEDICION DE LA TENSION SUPERFICIAL

En principio, midiendo la fuerza necesaria para extender la película, podría utilizarse el bastidor de alambre mostrado en la figura 18.1 para medir la tensión superficial. En la práctica, existen otros dispositivos más apropiados. El dispositivo de anillo (llamado tensímetro de duNouy) mostrado en la figura 18.2 es el más sencillo de todos. Podemos calibrar la torsión del alambre añadiendo pequeñas masas al final del brazo y determinando la posición de la escala de torsión requerida para mantener la nivelación del brazo. Para realizar la medición, se coloca el anillo en el brazo y se levanta el líquido a estudiar sobre la plataforma hasta que el anillo se sumerge y el brazo se nivela (para el ajuste a cero del alambre de torsión). Se tira del anillo lentamente girando el alambre de torsión y al mismo tiempo se baja la altura de la plataforma de manera que el brazo se mantiene

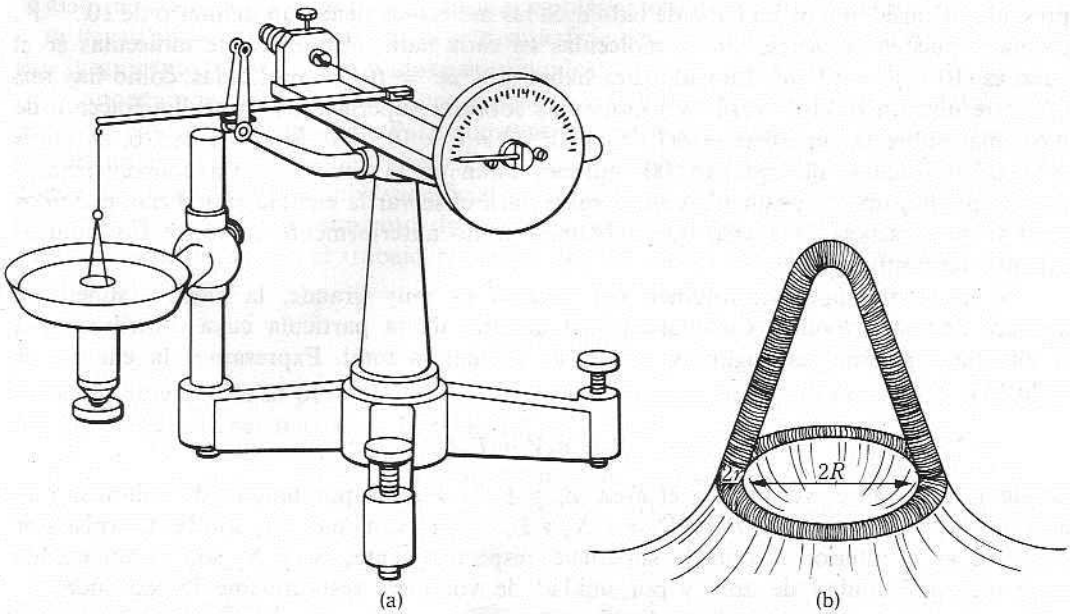


Fig. 18.2 (a) Aparato de anillo de duNouy para medir la tensión. (b) Detalles del anillo. (De *Experimental Physical Chemistry*, 5.ª ed., por F. Daniels, J. H. Matthews, P. Bender, R. A. Alberty. © 1956 McGraw-Hill Book Co. Con permiso de McGraw-Hill Book Co.)

nivelado. Cuando el anillo se ha liberado, se toma la lectura en la escala de torsión; utilizando la calibración, se convierte la lectura en la fuerza equivalente, F. Esta fuerza es igual a la longitud del alambre en contacto con el anillo, $2(2\pi R)$ multiplicado por γ, la fuerza por unidad de longitud. Por tanto,

$$F = 2(2\pi R)\gamma. \tag{18.1}$$

La longitud es igual al doble de la circunferencia, ya que el líquido está en contacto tanto con el interior como con el exterior del anillo (Fig. 18.2b). Este método requiere de un factor de corrección empírico, f, que toma en cuenta la forma del líquido elevado y el hecho de que el diámetro del alambre mismo, $2r$, no es cero. Entonces, la ecuación (18.1) puede escribirse como

$$F = 4\pi R\gamma f. \tag{18.1a}$$

En la literatura al respecto existen extensas tablas de f como función de R y r. El método es muy exacto si se utiliza la ecuación (18.1a). La ecuación (18.1) es demasiado inexacta para trabajo de precisión.

El método de la placa de Wilhelmy es similar al método del anillo. Se cuelga una lámina muy delgada, como un cubreobjetos de microscopio o una hoja de mica, de uno de los brazos de una balanza y se le deja sumergir en la solución (Fig. 18.3). Si p es el perímetro de la placa, la fuerza hacia abajo sobre la placa debida a la tensión superficial es γp. Si F y F_a son las fuerzas que actúan hacia abajo cuando la placa toca la superficie y cuando está suspendida libremente en el aire, respectivamente, entonces

$$F = F_a + \gamma p, \tag{18.2}$$

suponiendo que la profundidad de inmersión es despreciable. Si esta profundidad no es despreciable, la fuerza de flotación debe restarse al lado derecho de la ecuación (18.2). Este método es particularmente conveniente para medir diferencias en γ (por ejemplo, en mediciones en la cubeta de Langmuir, ya que la profundidad de inmersión es constante).

El método de la gota pendiente depende, como todos los métodos de separación, de la suposición de que la circunferencia multiplicada por la tensión superficial es la fuerza que une las dos partes de una columna de líquido. Cuando esta fuerza es equilibrada por una masa en la porción inferior, la gota se desprende (Fig. 18.4a) y

$$2\pi R\gamma = mg, \tag{18.3}$$

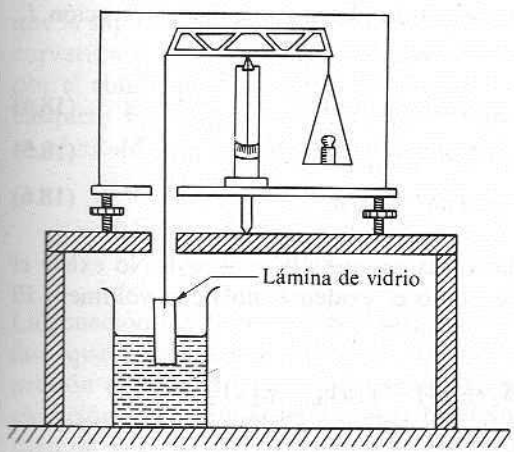


Fig. 18.3 Método de Wilhelmy para medir la tensión superficial.

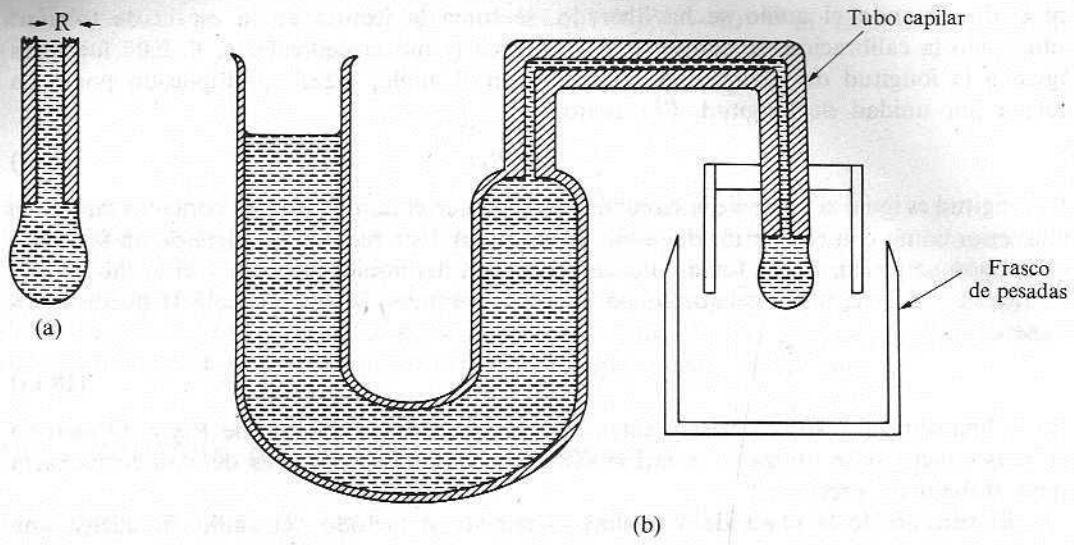


Fig. 18.4 Método de la gota pendiente para medir la tensión superficial. (Adaptado de *Experimental Physical Chemistry*, 5.ª ed., por F. Daniels, J. H. Matthews, P. Bender, R. A. Alberty. © 1956, McGraw-Hill Book Co. Utilizado con permiso de McGraw-Hill Book Co.)

en la que m es la masa de la gota. Ajustando la cantidad de líquido en el aparato (Fig. 18.4b), puede controlarse el tiempo para que se forme la gota. La gota debe formarse lentamente para que el método proporcione resultados exactos, pero aun así debe utilizarse un factor de corrección empírico. Existen tablas de factores de corrección en la literatura sobre el tema.

Antes de considerar otros métodos de medición, necesitamos entender las relaciones termodinámicas para el sistema.

18.4 FORMULACION TERMODINAMICA

Consideremos dos fases y la interfaz entre ellas. Escogemos como sistema las porciones de las dos fases M_1 y M_2 y la porción de la interfaz I encerrada por una superficie frontera cilíndrica B (Fig. 18.5a). Supongamos que la interfaz se desplaza a una nueva posición I'. Los cambios de energía son:

$$\text{Para } M_1: \qquad dU_1 = TdS_1 - p_1 dV_1; \tag{18.4}$$

$$\text{Para } M_2: \qquad dU_2 = TdS_2 - p_2 dV_2; \tag{18.5}$$

$$\text{Para la superficie:} \qquad dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA. \tag{18.6}$$

La última ecuación se escribe por analogía con las otras, ya que $dW = -\gamma dA$. No existe el término pdV para la superficie, pues la superficie, como es evidente, no tiene volumen. El cambio total de energía es

$$\begin{aligned} dU &= dU_1 + dU_2 + dU^\sigma = Td(S_1 + S_2 + S^\sigma) - p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \gamma dA \\ &= TdS - p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \gamma dA. \end{aligned}$$

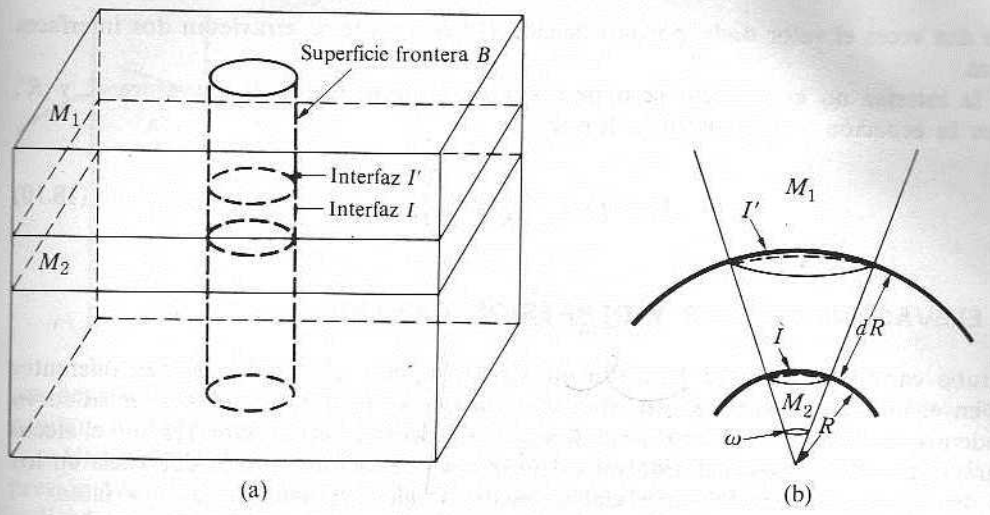


Fig. 18.5 Desplazamiento de la interfaz. (a) Interfaz plana. (b) Interfaz esférica.

Como el volumen total $V = V_1 + V_2$, entonces $dV_1 = dV - dV_2$ y

$$dU = TdS - p_1 dV + (p_1 - p_2)dV_2 + \gamma dA. \tag{18.7}$$

Si la entropía y el volumen son constantes, $dS = 0$ y $dV = 0$, entonces, en el equilibrio, la energía es mínima, $dU = 0$. Esto reduce la ecuación a

$$(p_1 - p_2)\, dV_2 + \gamma\, dA = 0. \tag{18.8}$$

Si, como se indica en la figura 18.5(a), la interfaz es plana y la superficie frontera B es un cilindro con lados perpendiculares a la interfaz, entonces el área de la interfaz no cambia, $dA = 0$. Como $dV_2 \neq 0$, la ecuación (18.8) exige que $p_1 = p_2$. En consecuencia, la presión tiene el mismo valor en las dos fases separadas por un *plano* que divide la superficie.

Si la interfaz no es plana, entonces su desplazamiento implicará un cambio de área. Esto a su vez conducirá a una desigualdad de las presiones en las dos fases. Supongamos que la superficie frontera es cónica y que la interfaz es un casquete esférico con un radio de curvatura R (Fig. 18.5b). El área del casquete será $A = \omega R^2$ y el volumen de M_2 encerrado por el cono y el casquete es $V_2 = \omega R^3/3$, donde ω es el ángulo sólido subtendido por el casquete. Pero $dV_2 = \omega R^2\, dR$ y $dA = 2\omega R\, dR$, y la ecuación (18.8) será $(p_2 - p_1)\omega R^2\, dR = \gamma 2\omega R\, dR$, que se reduce en seguida a

$$p_2 = p_1 + \frac{2\gamma}{R}. \tag{18.9}$$

La ecuación (18.9) expresa el resultado fundamental de que la presión en el interior de una fase que presenta una superficie convexa es mayor que la del exterior. La diferencia de presión al pasar a través de una superficie curva es la razón física para la existencia de la elevación y depresión capilar, que trataremos en la próxima sección. Obsérvese que en el caso de una burbuja, el aumento de la presión al moverse del exterior hacia el interior es

$4\gamma/R$, o dos veces el valor dado por la ecuación (18.9), ya que se atraviesan dos interfaces convexas.

Si la interfaz no es esférica, pero tiene los radios principales de curvatura R y R', entonces la ecuación (18.9) tendrá la forma

$$p_2 = p_1 + \gamma\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right). \tag{18.10}$$

18.5 ELEVACION CAPILAR Y DEPRESION CAPILAR

Si un tubo capilar se sumerge parcialmente en un líquido, el líquido alcanza diferentes niveles en el interior y en el exterior del tubo, ya que la interfaz líquido-vapor se curva hacia adentro del tubo y se aplana hacia afuera. Considerando la ecuación (18.9) y el efecto de la gravedad sobre el sistema, podemos determinar la relación entre la diferencia en los niveles del líquido, la tensión superficial y las densidades relativas de las dos fases.

En la figura 18.6 aparecen dos fases, 1 y 2, separadas por una interfaz plana en su mayor parte, pero con una porción en la cual la fase 2 es convexa; los niveles de la interfaz son diferentes para las porciones plana y curva. Las densidades de las dos fases son ρ_1 y ρ_2. Sea p_1 la presión en la fase 1 de la superficie plana que separa las dos fases; esta posición se considera como origen ($z = 0$) del eje z que está dirigido hacia abajo. Las presiones en las otras posiciones son como se indica en la figura; p_1' y p_2' son las presiones en el interior de las fases 1 y 2 en la interfaz curva; p_1' y p_2' están relacionadas por la ecuación (18.9). La condición de equilibrio es que la presión a la profundidad z, que está debajo del plano y de las partes curvas, tenga el mismo valor en todas partes. De otro modo fluiría material de una región a otra a la profundidad z. La igualdad de las presiones a la profundidad z exige que

$$p_1 + \rho_2 gz = p_2' + \rho_2 g(z - h). \tag{18.11}$$

Como $p_2' = p_1' + 2\gamma/R$ y $p_1' = p_1 + \rho_1 gh$, la ecuación (18.11) se reduce a

$$(\rho_2 - \rho_1)gh = \frac{2\gamma}{R}, \tag{18.12}$$

que relaciona la depresión capilar h con la tensión superficial, las densidades de las dos fases y el radio de curvatura de la superficie curva. Hemos supuesto que la superficie de la fase 2, la fase líquida, es convexa. En este caso hay depresión capilar. Si la superficie del líquido es cóncava, esto es equivalente a R negativa, lo cual hace que la depresión capilar h

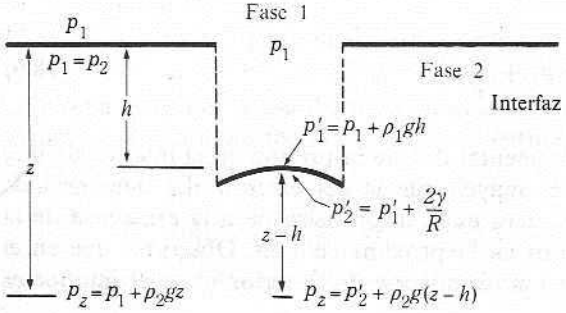


Fig. 18.6 Presiones en porciones planas y curvas de una superficie.

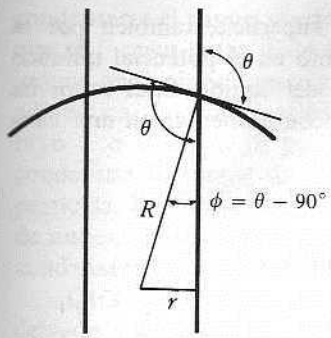


Fig. 18.7 Angulo de contacto.

sea negativa. Por tanto, un líquido que tiene una superficie cóncava presentará elevación capilar. El agua sube en un capilar mientras que el mercurio desciende.

Utilizando la ecuación (18.12) para calcular la tensión superficial a partir de la depresión capilar, es preciso conocer la relación existente entre el radio de curvatura y el radio del tubo. La figura 18.7 indica la relación entre el radio de curvatura R, el del tubo r y el ángulo de contacto θ, que es el ángulo en el líquido entre la pared del tubo y la tangente a la superficie del líquido en la pared. De la figura 18.7, tenemos $r/R = \operatorname{sen}\phi = \operatorname{sen}(\theta - 90°) = -\cos\theta$, de modo que $R = -r/\cos\theta$. En función del radio del tubo, la ecuación (18.12) se transforma en

$$-\gamma\cos\theta = \tfrac{1}{2}(\rho_2 - \rho_1)grh.$$

Ahora, como h es la depresión capilar, es conveniente reemplazarla por el ascenso capilar $-h$. Esto elimina el signo negativo y tenemos

$$\gamma\cos\theta = \tfrac{1}{2}(\rho_2 - \rho_1)grH. \tag{18.13}$$

En la ecuación (18.13), H es el ascenso capilar. Si $\theta < 90°$, el menisco del líquido es cóncavo y H es positivo. Cuando $\theta > 90°$, el menisco es convexo y tanto $\cos\theta$ como H son negativos.

Los líquidos que mojan al tubo tienen valores de θ menores que 90°, mientras que los que no mojan al tubo tienen valores mayores que 90°. Para realizar mediciones, se escoge un tubo suficientemente estrecho para que $\theta = 0$ (o 180°). Esto es necesario porque es difícil establecer otros valores reproducibles de θ.

18.6 PROPIEDADES DE PARTICULAS MUY PEQUEÑAS

Si la partícula es lo bastante pequeña, la energía superficial produce efectos mensurables sobre las propiedades observables de una sustancia. Dos ejemplos son el aumento de la presión de vapor de gotas pequeñas y la mayor solubilidad de partículas finas.

18.6.1 Aumento de la presión del vapor

Consideremos un líquido en equilibrio con vapor, con una interfaz plana entre las dos fases. Sea p_o la presión de vapor en estas condiciones. La presión en el interior de la fase líquida es también p_o, ya que la interfaz es plana, por la ecuación (18.9). Si, por otro lado, suspendemos una pequeña gota de radio r, entonces la presión en el interior de la gota es

mayor que en la fase gaseosa debido a la curvatura de la superficie, también por la ecuación (18.9). El aumento en la presión produce un incremento en el potencial químico en una cantidad $d\mu^1 = \bar{V}^1\, dp^1$, donde $\bar{V}^1$ es el volumen molar del líquido. Si el vapor ha de permanecer en equilibrio, el potencial químico del vapor debe aumentar en una cantidad igual, o sea,

$$d\mu^g = d\mu^l.$$

Utilizando la ecuación fundamental [Ec. (10.22)], a T constante,

$$\bar{V}^g\, dp = \bar{V}^1\, dp^1,$$

donde p es la presión del vapor. Supongamos que el vapor es ideal e integremos:

$$\int_{p_1}^{p} \frac{RT}{p}\, dp = \int_{p_1}^{p_2} \bar{V}^1\, dp^1.$$

Si $\bar{V}^1$ es constante, tenemos

$$RT \ln \frac{p}{p_1} = V_m^l(p_2 - p_1).$$

Utilizando la ecuación (18.9) para el salto de presión a través de la interfaz, obtenemos

$$RT \ln \frac{p}{p_1} = \bar{V}^1\left(\frac{2\gamma}{r}\right).$$

Cuando $r \to \infty$, la interfaz es plana y $p = p_1 = p_o$. Por tanto, podemos escribir

$$\ln \frac{p}{p_o} = \frac{\bar{V}^1}{RT}\frac{2\gamma}{r}. \tag{18.14}$$

Si M es la masa molar y ρ la densidad, entonces $\bar{V}^1 = M/\rho$. Para el agua a 25 °C, tenemos $M = 0{,}018$ kg/mol, $\rho = 1{,}0 \times 10^3$ kg/m^3, $\gamma = 72 \times 10^{-3}$ N/m. Por tanto,

$$\ln \frac{p}{p_o} = \left(\frac{0{,}018\ \text{kg/mol}}{1{,}0 \times 10^3\ \text{kg/m}^3}\right)\left(\frac{2(72 \times 10^{-3}\ \text{N/m})}{8{,}314\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}(298\ \text{K})r}\right) = \frac{1{,}0 \times 10^{-9}\ \text{m}}{r}.$$

Los valores de p/p_o como función de r son:

r/m	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
p/p_o	1,0010	1,010	1,11	2,7

Una gota de radio 10^{-9} m tiene alrededor de 10 moléculas a través de su diámetro y probablemente 100 moléculas en su interior. Este cálculo indica que si comprimimos vapor de agua en ausencia de una fase líquida, lo podemos llevar a 2,7 veces su presión de saturación antes de que se encuentre en equilibrio con una gota que contiene 100 moléculas en su interior. Por consiguiente, en ausencia de un núcleo extraño en el que pueda

condensarse el vapor, puede producirse una considerable sobresaturación del vapor antes de que se formen gotas. Este efecto se utiliza en la cámara de niebla de Wilson, en la que se induce una sobresaturación por enfriamiento del vapor saturado mediante una expansión adiabática. La condensación no ocurre hasta que el paso de una partícula cargada (un rayo α o un rayo β) produce iones gaseosos que proporcionan el núcleo en el que se condensan las gotas de agua, dejando un rastro visible que marca la trayectoria de la partícula. De forma similar, las partículas pequeñas de AgI, que se utilizan en el sembrado de nubes, proporcionan un núcleo en el que el agua de una atmósfera sobresaturada puede condensarse y producir lluvia o aguaceros.

Otra consecuencia de la ecuación (18.14) es que el vapor se condensa en un capilar delgado a presiones por debajo de la presión de saturación si el líquido moja al capilar. En esta situación, r es negativo y la superficie del líquido es cóncava. De igual manera, si el líquido se evapora del capilar, la presión debe ser inferior a la presión de saturación.

18.6.2 Aumento de la solubilidad

La solubilidad de los sólidos depende del tamaño de las partículas de forma similar. La condición de equilibrio de solubilidad es

$$\mu^{\text{sol}} = \mu^{\text{s}},$$

donde sol = solución. Si la solución es ideal, entonces

$$\mu^{\text{sol}} = \mu^{\circ\text{l}} + RT \ln x.$$

donde x es la fracción mol de solubilidad. Para el sólido,

$$\mu^{\text{s}} = \mu^{\circ\text{s}} + \gamma \bar{A},$$

en la que $\bar{A}$ es el área por mol de sólido. Si un mol de sólido consiste en n pequeños cubos de lado a, entonces el volumen molar del sólido, $\bar{V}^{\text{s}}$ es

$$\bar{V}^{\text{s}} = na^3 \qquad \text{o bien} \qquad n = \frac{\bar{V}^{\text{s}}}{a^3},$$

pero el área molar, $\bar{A}$, es

$$\bar{A} = n(6a^2) = \frac{\bar{V}^{\text{s}}}{a^3} 6a^2 = \frac{6\bar{V}^{\text{s}}}{a}.$$

Utilizando este valor para $\bar{A}$, la condición de equilibrio es

$$\mu^{\circ\text{l}} + RT \ln x = \mu^{\circ\text{s}} + \bar{V}^{\text{s}}\left(\frac{6\gamma}{a}\right).$$

Cuando $a \to \infty$, $x \to x_o$, la solubilidad de cristales grandes. Por tanto,

$$\mu^{\circ\text{l}} + RT \ln x_o = \mu^{\circ\text{s}}.$$

Restando esta ecuación de la anterior y dividiendo entre RT, tenemos

$$\ln \frac{x}{x_o} = \frac{\bar{V}^{\text{s}}}{RT}\left(\frac{6\gamma}{a}\right). \tag{18.15}$$

Esta ecuación sólo difiere de la (18.14) en que el factor $(6/a)$ reemplaza a $(2/r)$. Como el cristal puede no ser cúbico, el factor $(6/a)$ puede, en general, ser reemplazado por un factor (α/a), donde α es un factor numérico del orden de la unidad, que depende de la forma del cristal, y a es el diámetro promedio de los cristales. Así como la ecuación (18.14) predice un aumento en la presión del vapor de gotas pequeñas de un líquido, la ecuación (18.15) predice un aumento de la solubilidad para sólidos finamente divididos. Como la tensión superficial de algunos sólidos puede ser de cinco a veinte veces mayor que la de los líquidos comunes, el aumento de la solubilidad es más observable para partículas grandes que para aquellas en las cuales es observable un aumento de la presión del vapor.

Si una muestra de AgCl o $BaSO_4$ recién precipitado se deja por un periodo de tiempo o, mejor aún, si se mantiene a alta temperatura durante algunas horas en contacto con la solución saturada, se observa que el tamaño promedio de las partículas aumenta. Las partículas finas más solubles producen una solución que está sobresaturada respecto a la solubilidad de las partículas grandes. Por tanto, las partículas grandes crecen y las pequeñas acaban por desaparecer.

LEY DE VON WEIMARN

Un efecto relacionado con estos fenómenos, el efecto de von Weimarn, es importante en el crecimiento de los cristales. Si tiene lugar un alto grado de sobresaturación antes de que aparezca el núcleo en la solución, entonces aparece al mismo tiempo gran número de núcleos. Esto produce una cepa de cristales muy pequeños. Sin embargo, si ocurre poca sobresaturación antes de la nucleación, se forman unos cuantos cristales grandes. En el caso límite, podemos sumergir una sola semilla de cristal en una solución saturada y entonces, con un enfriamiento extremadamente lento, no se produce sobresaturación y crece un cristal grande.

La ley de von Weimarn establece que el tamaño medio de los cristales es inversamente proporcional a la razón de sobresaturación, esto es, la razón entre la concentración a la que empieza la cristalización y la concentración de saturación a la misma temperatura. Por ejemplo, si se mezclan soluciones diluidas calientes de $CaCl_2$ y Na_2CO_3, hay relativamente poca sobresaturación antes de formarse el precipitado de $CaCO_3$ y el precipitado consiste en cristales relativamente grandes. Por otra parte, si se mezclan soluciones concentradas frías de los mismos reactivos, se presenta un alto grado de sobresaturación y se forma gran número de núcleos. El sistema es un gel, las partículas de $CaCO_3$ son coloidales en tamaño. Después de un periodo de tiempo en reposo, estos cristales crecen, el gel se colapsa y las partículas caen al fondo del recipiente. Este comportamiento es clásico de la ley de von Weimarn.

18.7 BURBUJAS; GOTAS EN REPOSO

Es posible determinar la tensión superficial a partir de la presión máxima requerida para formar una burbuja en el extremo de un tubo capilar sumergido en un líquido. En la figura 18.8 se muestran tres etapas de una burbuja. En la primera etapa, el radio de curvatura es muy grande, de forma que la diferencia de presión a través de la interfaz es pequeña. A medida que la burbuja crece, R disminuye y la presión en la burbuja aumenta hasta que ésta es hemiesférica con $R = r$, el radio del capilar. Después de este punto, a medida que la burbuja se agranda, R se hace mayor que r, la presión disminuye y entra aire en ella. La burbuja es inestable. Así pues, la situación de la figura 18.8(b) representa un radio mínimo y, por tanto, una presión máxima de la burbuja, según la ecuación (18.9).

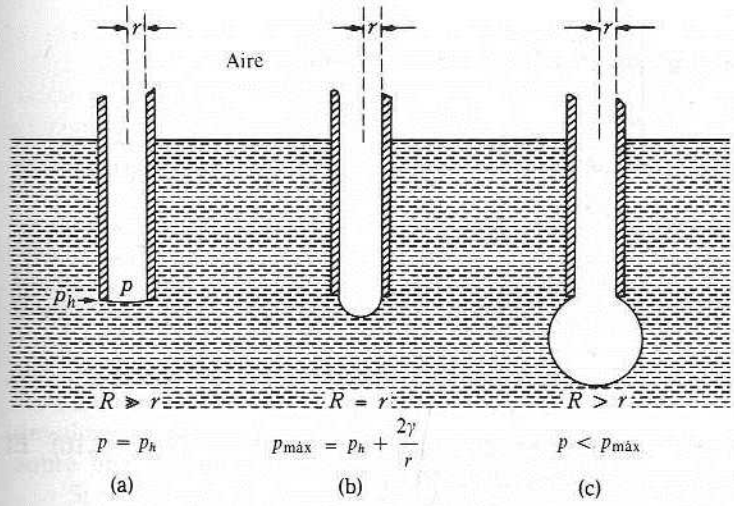


Fig. 18.8 Método de la máxima presión de la burbuja para medir la tensión superficial.

A partir de la medición de la presión máxima de la burbuja, puede obtenerse el valor de γ. Si $p_{máx}$ es la presión máxima requerida para formar la burbuja y p_h es la presión en la profundidad del extremo del capilar, h, entonces

$$p_{máx} = p_h + \frac{2\gamma}{r}.$$

De nuevo, para valores grandes de r, deben aplicarse correcciones.

Como la forma de una gota en reposo (sésil) en una superficie que no se moja, depende de la tensión superficial, podemos medir su valor realizando mediciones precisas de los parámetros que caracterizan la forma de la gota. En la figura 18.9 se muestra el perfil de una gota. Para gotas grandes puede mostrarse que

$$\gamma = \tfrac{1}{2}(\rho_2 - \rho_1)gh^2, \tag{18.16}$$

donde h es la distancia entre la parte superior y el «ecuador», el punto donde $dy/dx \to \infty$. La función $y = y(x)$ es la ecuación del perfil de la gota. Las mediciones sobre una fotografía del perfil de la gota, proporcionan la tensión superficial. La ecuación diferencial que describe $y(x)$ parece no tener una solución en forma cerrada. En las publicaciones abundan integraciones numéricas y aproximaciones de varios tipos.

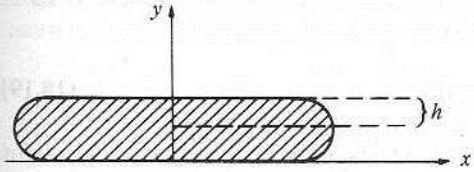


Fig. 18.9 Perfil de una gota en reposo.

*18.8 INTERFACES LIQUIDO-LIQUIDO Y SOLIDO-LIQUIDO

La tensión interfacial entre dos fases líquidas, α y β, se designa por $\gamma^{\alpha\beta}$. Supongamos que la interfaz tiene área unitaria; si separamos las dos fases formaremos 1 m^2 de una superficie de la fase α pura con una energía de Gibbs superficial, $\gamma^{\alpha v}$, y 1 m^2 de una

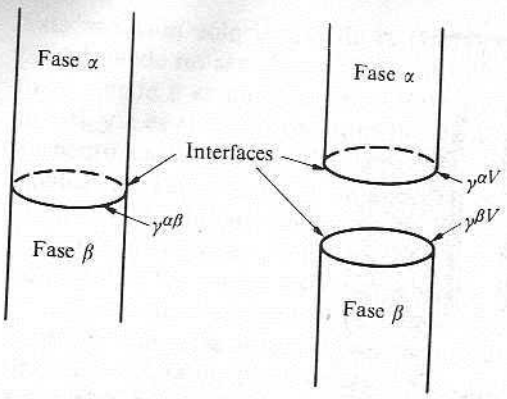


Fig. 18.10 Tensión interfacial.

superficie de la fase β pura con una energía de Gibbs superficial, $\gamma^{\beta v}$ (Fig. 18.10). El aumento en la energía de Gibbs en esta transformación es

$$\Delta G = w_A^{\alpha\beta} = \gamma^{\alpha v} + \gamma^{\beta v} - \gamma^{\alpha\beta}. \tag{18.17}$$

Este aumento en la energía de Gibbs se llama trabajo de adhesión, $w_A^{\alpha\beta}$, entre las fases α y β. Obsérvese que como las fases puras α y β están en contacto con la fase vapor, hemos escrito $\gamma^{\alpha v}$ para la tensión interfacial entre α y la fase vapor. De forma similar, $\gamma^{\beta v}$ es la tensión interfacial entre la fase β y la fase vapor de equilibrio.

Si separamos una columna de fase α pura, se forman 2 m^2 de superficie, y

$$\Delta G = w_C^{\alpha} = 2\gamma^{\alpha v}.$$

Este aumento en la energía de Gibbs, w_C^{α}, se llama trabajo de cohesión de α. Igualmente, $w_C^{\beta} = 2\gamma^{\beta v}$. Entonces,

$$w_A^{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2}w_C^{\alpha} + \tfrac{1}{2}w_C^{\beta} - \gamma^{\alpha\beta}$$

o bien

$$\gamma^{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2}(w_C^{\alpha} + w_C^{\beta}) - w_C^{\alpha\beta}. \tag{18.18}$$

Conforme la energía de Gibbs de adhesión entre las fases α y β aumenta, $\gamma^{\alpha\beta}$ disminuye. Cuando $\gamma^{\alpha\beta} = 0$, no hay resistencia a la extensión de la interfaz entre las fases α y β; la mezcla de los dos líquidos es espontánea. En este caso, el trabajo de adhesión es el promedio del trabajo de cohesión de los dos líquidos.

$$w_A^{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2}(w_C^{\alpha} + w_C^{\beta}). \tag{18.19}$$

La tabla 18.2 muestra valores de las tensiones interfaciales entre el agua y varios líquidos. Obsérvese que las tensiones interfaciales entre el agua y aquellos líquidos que son casi completamente miscibles en agua (por ejemplo, el alcohol *n*-butílico), tienen valores muy bajos.

Puede aplicarse el mismo razonamiento para la tensión interfacial entre un sólido y un líquido. Por tanto, en analogía con la ecuación (18.17), tenemos

$$w_A^{sl} = \gamma^{sv} + \gamma^{lv} - \gamma^{sl}. \tag{18.20}$$

Tabla 18.2
Tensión interfacial entre el agua (α) y varios líquidos (β) a 20 °C

Líquido	$\gamma^{\alpha\beta}/(10^{-3}$ N/m)	Líquido	$\gamma^{\alpha\beta}/(10^{-3}$ N/m)
Hg	375		
n-C_6H_{14}	51,1	$C_2H_5OC_2H_5$	10,7
n-C_7H_{16}	50,2	n-$C_8H_{17}OH$	8,5
n-C_8H_{18}	50,8	$C_6H_{13}COOH$	7,0
C_6H_6	35,0	$CH_3COOC_2H_5$	6,8
C_6H_5CHO	15,5	n-C_4H_9OH	1,8

Aun cuando γ^{sv} y γ^{sl} no son mensurables, es posible obtener una relación entre $\gamma^{sv} - \gamma^{sl}$, el ángulo de contacto, θ y γ^{lv}. Para hacer esto, consideramos una gota de líquido reposando sobre una superficie sólida como en la figura 18.11.

Si se deforma ligeramente la superficie del líquido de manera que el área de la interfaz sólido-líquido aumenta en dA_{sl}, entonces el cambio en la energía de Gibbs es

$$dG = \gamma^{sl}\, dA_{sl} + \gamma^{sv}\, dA_{sv} + \gamma^{lv}\, dA_{lv}.$$

De la figura 18.11, tenemos

$$dA_{sv} = -dA_{sl} \qquad \text{y} \qquad dA_{lv} = dA_{sl} \cos\theta;$$

entonces,

$$dG = (\gamma^{sl} - \gamma^{sv} + \gamma^{lv} \cos\theta)\, dA_{sl}. \tag{18.21}$$

Puede demostrarse que no es necesario permitir un cambio en θ, ya que sólo contribuiría con un término de segundo orden. Por tanto, podemos definir σ^{ls}, el coeficiente de extensión para el líquido sobre el sólido, como

$$\sigma^{ls} = -\frac{\partial G}{\partial A_{sl}}. \tag{18.22}$$

Entonces, si σ^{ls} es positivo, $(\partial G/\partial A_{sl})$ es negativa y la energía de Gibbs disminuirá a medida que la interfaz sólido-líquido aumenta, el líquido se extenderá espontáneamente. Si $\sigma^{ls} = 0$, la configuración es estable (en equilibrio) respecto a las variaciones en el área de la interfaz sólido-líquido. Si σ^{ls} es negativo, el líquido se contraerá y A_{sl} disminuirá espontáneamente. Combinando las ecuaciones (18.21) y (18.22), obtenemos

$$\sigma^{ls} = \gamma^{sv} - \gamma^{sl} - \gamma^{lv} \cos\theta. \tag{18.23}$$

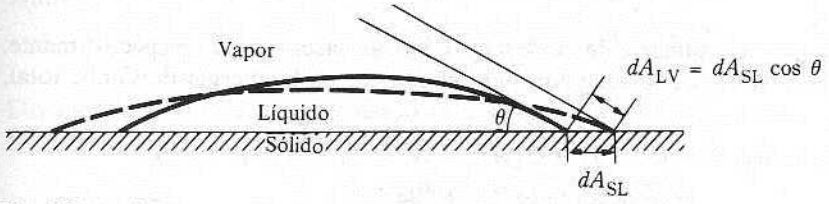


Fig. 18.11 Extensión de un líquido sobre un sólido.

Si el líquido es estable respecto a variaciones en su área, $\sigma^{ls} = 0$, y tenemos

$$\gamma^{sv} - \gamma^{sl} = \gamma^{lv} \cos \theta. \tag{18.24}$$

Esta se combina con la ecuación (18.20) para eliminar $\gamma^{sv} - \gamma^{sl}$ y obtener

$$w_A^{sl} = \gamma^{lv} (1 + \cos \theta). \tag{18.25}$$

Si $\theta = 0$, entonces $w_A^{sl} = 2\gamma^{lv}$, esto es, el trabajo de adhesión entre el sólido y el líquido es igual al trabajo de cohesión del líquido. Por tanto, el líquido puede extenderse indefinidamente sobre la superficie, ya que energéticamente el sistema es indiferente a si el líquido se encuentra en contacto consigo mismo o con el sólido. Por otra parte, si $\theta = 180°$, $\cos \theta = -1$ y $w_A^{sl} = 0$. No se requiere gastar energía de Gibbs para separar el sólido y el líquido. El líquido no moja al sólido ni se extiende sobre él. El coeficiente de extensión para un líquido sobre otro se define de la misma manera que para un líquido sobre un sólido [Ec. (18.23)], excepto que $\cos \theta = 1$. Por tanto,

$$\sigma^{\alpha\beta} = \gamma^{\beta v} - \gamma^{\alpha\beta} - \gamma^{\alpha v}.$$

Obsérvese que a medida que el líquido se extiende sobre una superficie, las tensiones interfaciales cambian, con el resultado de que el coeficiente de extensión varía. Por ejemplo, el benceno se extiende sobre una superficie de agua pura, $\sigma^{BA} \approx 9 \times 10^{-3}$ N/m inicialmente. Cuando el agua se satura con benceno y el benceno se satura con agua, $(\sigma^{BA})_{sat} \approx$ $\approx -2 \times 10^{-3}$ N/m y el benceno adicional se congrega como una lente sobre la superficie.

18.9 TENSION SUPERFICIAL Y ADSORCION

Consideremos un sistema del tipo mostrado en la figura 18.5(a): dos fases con una interfaz plana entre ellas. Como la interfaz es plana, tenemos $p_1 = p_2 = p$ y la energía de Gibbs será una función adecuada. Si tenemos un sistema de múltiples componentes, el potencial químico de cada componente debe tener el mismo valor en cada fase y en la interfaz. La variación en la energía de Gibbs total del sistema está dada por

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i, \tag{18.26}$$

en la que $\gamma\, dA$ es el aumento en la energía de Gibbs del sistema asociado con una variación en el área. Los aumentos en la energía de Gibbs para las dos fases están dados por

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dp + \sum_i \mu_i dn_i^{(1)}$$

y

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dp + \sum_i \mu_i dn_i^{(2)},$$

en la que $n_i^{(1)}$ y $n_i^{(2)}$ son el número de moles de i en las fases 1 y 2, respectivamente. Restando estas dos ecuaciones de la ecuación para el cambio en la energía de Gibbs total, resulta

$$d(G - G_1 - G_2) = -(S - S_1 - S_2)dT + (V - V_1 - V_2)dp + \gamma dA + \\ + \sum_i \mu_i d(n_i - n_i^{(1)} - n_i^{(2)}).$$

Si la presencia de la interfaz no produce efecto físico alguno, entonces la diferencia entre la energía de Gibbs total, G, y la suma de las energías de Gibbs de las fases de bulto, $G_1 + G_2$, sería cero. Como la presencia de la interfaz produce efectos físicos, atribuimos la diferencia $G - (G_1 + G_2)$ a la presencia de la superficie y la definimos como la energía de Gibbs superficial, G^σ. Entonces,

$$G^\sigma = G - G_1 - G_2, \qquad S^\sigma = S - S_1 - S_2, \qquad n_i^\sigma = n_i - n_i^{(1)} - n_i^{(2)}.$$

Obsérvese que la presencia de la interfaz no puede afectar a la exigencia geométrica según la cual $V = V_1 + V_2$. La ecuación diferencial se transforma en

$$dG^\sigma = -S^\sigma\, dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma. \tag{18.27}$$

Supongamos que la superficie frontera, el cilindro B de la figura 18.5(a), aumenta su radio desde cero hasta algún valor finito a temperatura, presión y composición constantes. Entonces el área de la interfaz aumentará desde cero hasta A y el n_i^σ aumenta de cero a n_i^σ, mientras γ y todas las μ_i son constantes. Integrando la ecuación (18.11), resulta

$$\int_0^{G^\sigma} dG^\sigma = \gamma \int_0^A dA + \sum_i \mu_i \int_0^{n_i^\sigma} dn_i^\sigma$$

$$G^\sigma = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma. \tag{18.28}$$

Esta ecuación es similar a la regla de aditividad usual para la energía de Gibbs, pero contiene el término adicional γA. Dividiendo por A e introduciendo la energía de Gibbs por unidad de área, $g^\sigma = G^\sigma/A$, y el exceso superficial, Γ_i, definido por

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A}, \tag{18.29}$$

resulta

$$g^\sigma = \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i, \tag{18.30}$$

que es similar a la regla de aditividad para las fases de volumen, pero contiene el término adicional γ.

Diferenciando la ecuación (18.28), obtenemos

$$dG^\sigma = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i. \tag{18.31}$$

Restando la ecuación (18.27) de la (18.31), obtenemos una ecuación análoga a la de Gibbs-Duhem,

$$0 = S^\sigma dT + A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i.$$

Dividiendo por A, e introduciendo la entropía por unidad de área $s^\sigma = S^\sigma/A$ y el exceso superficial Γ_i, esta relación se reduce a

$$d\gamma = -s^\sigma dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \tag{18.32}$$

A temperatura constante, esto resulta

$$d\gamma = -(\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + \cdots). \tag{18.33}$$

Esta ecuación relaciona la variación en la tensión superficial, γ, con la variación en las μ_i, las cuales, a T y p constantes, están determinadas por la variación en la composición.

Como mostraremos más adelante, en un sistema de un solo componente siempre es posible escoger la posición de la superficie interfacial de manera que el exceso superficial, $\Gamma_1 = 0$. Entonces, las ecuaciones (18.30) y (18.32) se convierten en

$$g^\sigma = \gamma \qquad \text{y} \qquad s^\sigma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A. \tag{18.34a, b}$$

Como $g^\sigma = u^\sigma - Ts^\sigma$, obtenemos para u^σ, la energía superficial por unidad de área,

$$u^\sigma = \gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A. \tag{18.35}$$

Para tener un concepto más claro de los excesos superficiales, consideremos una columna que tiene un área transversal constante, A. La fase 1 ocupa el espacio entre la altura $z = 0$ y z_0, y tiene un volumen $V_1 = Az_0$. La fase 2 ocupa de z_0 a Z y tiene un volumen $V_2 = A(Z - z_0)$. La concentración molar, c_i de la especie i se indica en la figura 18.12 (por la curva continua) como una función de la altura, z. La interfaz entre las dos fases está localizada aproximadamente en z_0. En la región cercana a z_0, la concentración cambia ligeramente desde $c_i^{(1)}$, el valor en el volumen de la fase 1, hasta $c_i^{(2)}$, el valor en el volumen de la fase 2. La anchura de esta región se ha exagerado enormemente en la figura 18.12. Para calcular el número real de moles de especies i en el sistema, multiplicamos c_i por el elemento de volumen, $dV = A\,dz$, e integramos para la longitud total del sistema de cero a Z:

$$n_i = \int_0^Z c_i A\,dz = A\int_0^Z c_i\,dz. \tag{18.36}$$

La concentración c_i es la función de z mostrada en la figura 18.12. Es evidente que el valor de n_i calculado de esta manera es el valor correcto y no depende en lo más mínimo de la posición escogida para la superficie de referencia, z_0.

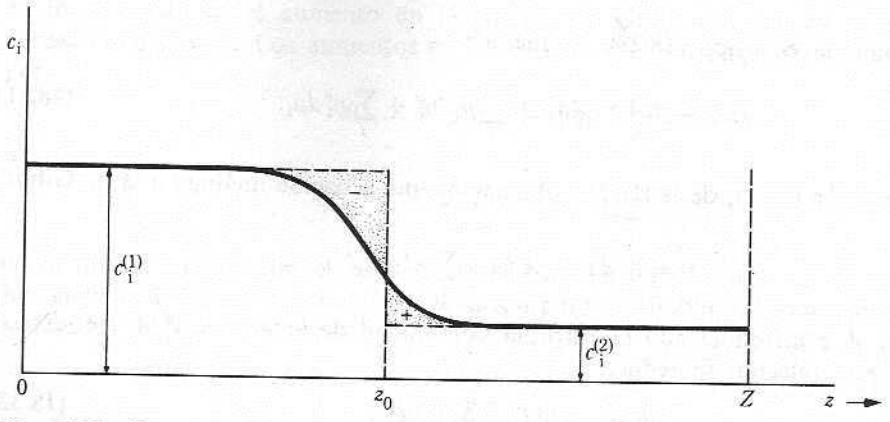


Fig. 18.12 Concentración como una función de la posición.

Ahora, si definimos el número total de moles de i en la fase 1, $n_i^{(1)}$ y el número total en la fase 2, $n_i^{(2)}$, en función de las concentraciones de *volumen*, $c_i^{(1)}$ y $c_i^{(2)}$, obtenemos

$$n_i^{(1)} = c_i^{(1)} V_1 = c_i^{(1)} A z_0 = A \int_0^{z_0} c_i^{(1)} dz;$$

$$n_i^{(2)} = c_i^{(2)} V_2 = c_i^{(2)} A (Z - z_0) = A \int_{z_0}^{Z} c_i^{(2)} dz.$$

Utilizando estas ecuaciones, la ecuación (18.36) y la definición de n_i^{σ}, encontramos que

$$n_i^{\sigma} = n_i - n_i^{(1)} - n_i^{(2)} = A\left[\int_0^Z c_i dz - \int_0^{z_0} c_i^{(1)} dz - \int_{z_0}^{Z} c_i^{(2)} dz\right].$$

Como $\Gamma_i = n_i^{\sigma}/A$ y

$$\int_0^Z c_i dz = \int_0^{z_0} c_i dz + \int_{z_0}^{Z} c_i dz,$$

tenemos

$$\Gamma_i = \int_0^{z_0} (c_i - c_i^{(1)}) dz + \int_{z_0}^{Z} (c_i - c_i^{(2)}) dz. \tag{18.37}$$

La primera de esas integrales es la integral negativa del área sombreada a la izquierda de la línea z_0 en la figura 18.12, mientras que la segunda es el área sombreada a la derecha de z_0. Es evidente, por la forma que se le ha dado a la figura, que Γ_i, la suma de las dos integrales, es negativa. Sin embargo, también es evidente que este valor de Γ_i tiene una dependencia crítica de la posición escogida para el plano de referencia, z_0. Moviendo ligeramente z_0 a la izquierda, Γ_i tendría un valor positivo, moviendo z_0 a la derecha, disminuiría el valor hasta cero, con un movimiento más a la derecha, Γ_i sería negativo. Podemos variar de forma arbitraria los valores numéricos de los excesos superficiales, ajustando la posición de la superficie de referencia z_0. Supóngase que ajustamos la posición de la superficie de referencia de tal forma que el exceso superficial de uno de los componentes se hace igual a cero. Este componente suele escogerse como el disolvente y se denomina componente 1. Entonces, mediante este ajuste

$$\Gamma_1 = 0.$$

Sin embargo, por lo general, esta posición de la superficie de referencia no da valores de cero para los excesos de superficie de los otros componentes. Según esto, para un sistema de dos componentes, la ecuación (18.33) adopta la forma

$$-d\gamma = \Gamma_2 d\mu_2. \tag{18.38}$$

En una solución ideal diluida, $\mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln c_2$ y $d\mu_2 = RT(dc_2/c_2)$, de modo que

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2}\right)_{T,p} = \Gamma_2 \frac{RT}{c_2}$$

o bien

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_2}\right)_{T,p}. \tag{18.39}$$

Esta es la isoterma de adsorción de Gibbs. Si la tensión superficial de la solución disminuye con el aumento de la concentración del soluto, entonces $(\partial\gamma/\partial c_2)$ es negativa y Γ_2 es positivo, hay un exceso de soluto en la interfaz. Esta es la situación común que se presenta con los materiales de superficie activa, si se acumulan en la interfaz, disminuyen la tensión superficial. Las películas de superficie de Langmuir, descritas en la sección siguiente, son ejemplos clásicos de este fenómeno.

18.10 PELICULAS SUPERFICIALES

Ciertas sustancias insolubles se extienden sobre la superficie de un líquido como el agua hasta formar una capa monomolecular. Los ácidos grasos de cadenas largas, esteárico y oleico, son ejemplos típicos. El grupo —COOH en un extremo de la molécula es atraído fuertemente por el agua, mientras que la larga cadena hidrocarbonada es hidrofóbica.

Una cubeta poco profunda, la cubeta de Langmuir, se llena con agua hasta el borde (Fig. 18.13). La película se extiende en el área comprendida entre el flotador y la barrera, añadiendo una gota de solución diluida de ácido esteárico en benceno. El benceno se evapora dejando el ácido esteárico sobre la superficie. El flotador se conecta rígidamente a la cubeta, de modo que permita medir por medio de un alambre de torsión la acción de una fuerza lateral, indicada por la flecha.

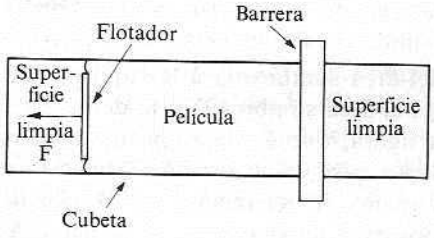


Fig. 18.13 Experimento de la película de Langmuir.

Moviendo la barrera, podemos variar el área que contiene la película. Si el área se reduce, la fuerza en la barrera es prácticamente cero hasta alcanzar un área crítica, donde la fuerza aumenta con rapidez (Fig. 18.14a). El valor extrapolado del área crítica es 0,205 nm^2 por molécula. Esta es el área en la cual la película alcanza su máximo empaquetamiento. En este estado, las moléculas tienen los extremos polares unidos a la superficie y los extremos hidrocarbonados dirigidos hacia arriba. El área transversal de la molécula es, por tanto, 0,205 nm^2.

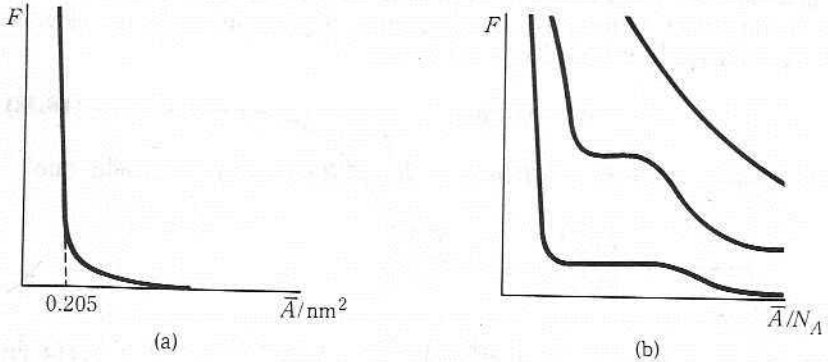


Fig. 18.14 Curvas fuerza-área. (a) Presión superficial alta. (b) Presión superficial baja.

La fuerza F es una consecuencia del bajo valor de la tensión superficial de la superficie cubierta por la película comparada con la de la superficie limpia. Si la longitud de la barrera es l y se mueve una distancia dx, entonces el área de la película disminuye en $l\,dx$, y la de la superficie limpia detrás de la barrera aumenta en $l\,dx$. El aumento en la energía es $\gamma_0 l\,dx - \gamma l\,dx$, donde γ_0 y γ son las tensiones superficiales del agua y de la superficie cubierta con la película. Esta energía es suministrada por la barrera al desplazarse una distancia dx contra una fuerza Fl, de manera que $Fl\,dx = (\gamma_0 - \gamma)l dx$, o

$$F = \gamma_0 - \gamma. \tag{18.40}$$

Obsérvese que F es una fuerza por unidad de longitud de la barrera, que es igual a la existente sobre el flotador. A partir de la curva 1 de la figura 18.14(a) y de la ecuación (18.40), vemos que la tensión superficial de la superficie cubierta por la película no es muy diferente a la de la superficie limpia hasta que la película alcanza un empaquetamiento denso.

La figura 18.14(b) muestra el comportamiento de la presión superficial a valores de áreas muy grandes y bajas presiones superficiales F. Las curvas se parecen mucho a las isotermas de un gas real. De hecho, la curva en la parte más alta de la gráfica sigue una ley que es muy parecida a la ley de gas ideal,

$$FA = n_2^\sigma RT, \tag{18.41}$$

donde A es el área y n_2^σ el número de moles de la sustancia de la película superficial. La ecuación (18.41) es fácil de obtener a partir de la teoría cinética, suponiendo que el «gas» es bidimensional. Las mesetas de la figura 18.14(b) representan un fenómeno que es análogo a la licuefacción.

Podemos obtener la ecuación (18.41) escribiendo la isoterma de adsorción de Gibbs en la forma

$$d\gamma = -RT\Gamma_2 \frac{dc_2}{c_2}$$

y teniendo en cuenta la diferencia en la tensión superficial al comparar la superficie cubierta por la película, γ, con la superficie limpia, γ_0. A bajas concentraciones, el exceso superficial es proporcional a la concentración de volumen, de forma que $\Gamma_2 = Kc_2$. Utilizando esto en la isoterma de adsorción de Gibbs, obtenemos $d\gamma = -RTK dc_2$. Integrando, tenemos $\gamma - \gamma_0 = -RTKc_2$, o bien

$$\gamma - \gamma_0 = -RT\Gamma_2.$$

Como $F = \gamma_0 - \gamma$, tenemos

$$F = RT\Gamma_2.$$

Pero $\Gamma_2 = n_2^\sigma/A$. Introduciendo este valor, obtenemos

$$FA = n_2^\sigma RT,$$

que es el resultado de la ecuación (18.41). Si el área por mol es $\bar{A}$, entonces

$$F\bar{A} = RT. \tag{18.42}$$

Si se sumerge una lámina de vidrio a través de la película densamente empaquetada, al sacarla se adhieren al vidrio los extremos polares (cabezas) de las moléculas de ácido

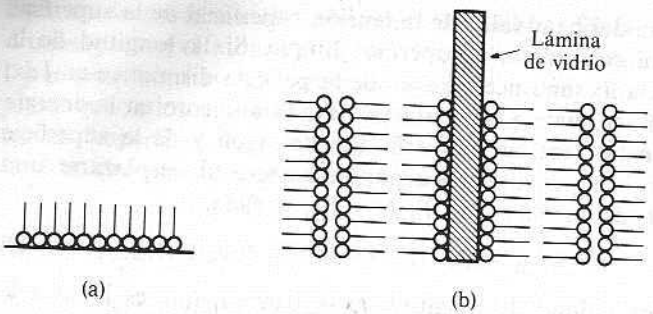


Fig. 18.15 Películas superficiales. (a) Monocapa de ácido esteárico sobre la superficie. (b) Capa múltiple obtenida al sumergir una lámina de vidrio a través de una monocapa.

esteárico. Introduciendo de nuevo la lámina se permite que los extremos hidrocarbonados (colas) de la superficie del agua se unan a las colas de la lámina de vidrio. La figura 18.15 muestra el arreglo de las moléculas sobre la superficie y sobre la lámina. Mediante inmersiones repetidas, puede construirse una capa de ácido esteárico que contiene un número conocido de capas moleculares sobre la lámina. Después de unas veinte inmersiones, la capa es gruesa suficiente para mostrar interferencia de colores, con lo cual puede calcularse el espesor de la capa. Conociendo el número de capas moleculares sobre la lámina, por el número de inmersiones, podemos calcular la longitud de la molécula. Este método de Langmuir y Blodgett es de una sencillez increíble, y fue uno de los primeros métodos, para la medición directa del tamaño de las moléculas. Los resultados concuerdan bien con los obtenidos a partir de difracción de rayos X.

El estudio de las películas superficiales del tipo de Langmuir cubre un grupo muy diverso de fenómenos. Las mediciones de la viscosidad de la película, difusión en la superficie, difusión a través de la película superficial, potenciales de superficie, esparcimiento de monocapas y las reacciones químicas en monocapas son algunos de los temas que se han estudiado. Una aplicación interesante es el uso de alcoholes de cadenas largas para retardar la evaporación de los depósitos y así conservar el agua. La frase «echar aceite sobre aguas turbulentas» refleja la capacidad de una película monomolecular para amainar la agitación del agua, aparentemente por la distribución de la fuerza del viento de manera más uniforme. Hay también varios tipos de películas superficiales, pero en esta sección sólo se trató el más sencillo.

18.11 ADSORCION EN SOLIDOS

Si agitamos un sólido dividido finamente en una solución diluida de un colorante, observamos que disminuye la profundidad del color en la solución. Si exponemos un sólido dividido finamente a un gas a baja presión, la presión disminuye de forma considerable. En ambos casos, el gas o el colorante son *adsorbidos* en la superficie. La magnitud del efecto depende de la temperatura, la naturaleza de la sustancia adsorbida (el adsorbato), la naturaleza y estado de subdivisión del adsorbente (el sólido dividido finamente) y la concentración del colorante o la presión del gas.

La isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución

$$m = kc^{1/n}, \tag{18.43}$$

donde m es la masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente, c es la concentración y k y n son constantes. Midiendo m como una función de c y representando gráficamente

$\log_{10} m$ *versus* $\log_{10} c$, es posible hallar los valores de n y k a partir de la pendiente y la intersección de la línea. La isoterma de Freundlich falla si es muy alta la concentración (o presión) del adsorbato.

Podemos representar el proceso de adsorción por medio de una ecuación química. Si el adsorbato es un gas, podemos expresar el equilibrio

$$A(g) + S \rightleftharpoons AS,$$

donde A es el adsorbato gaseoso, S es un lugar desocupado sobre la superficie y AS representa una molécula de A adsorbida o un sitio ocupado sobre la superficie. La constante de equilibrio puede expresarse

$$K = \frac{x_{AS}}{x_S p}, \tag{18.44}$$

donde x_{AS} es la fracción mol de lugares ocupados en la superficie, x_S es la fracción mol de lugares libres en la superficie y p es la presión del gas. Es más común usar θ para x_{AS}. Entonces, $x_S = (1 - \theta)$ y la ecuación puede escribirse como

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = Kp, \tag{18.45}$$

que es la isoterma de Langmuir; K es la constante de equilibrio para la adsorción. Resolviendo para θ, obtenemos

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}. \tag{18.46}$$

Si nos referimos a la adsorción de una sustancia de la solución, la ecuación (18.46) es válida si se sustituye p por la concentración molar c.

La cantidad de sustancia adsorbida, m, será proporcional a θ para un adsorbente específico, de manera que $m = b\theta$, donde b es una constante. Entonces

$$m = \frac{bKp}{1 + Kp}, \tag{18.47}$$

que si se invierte, resulta

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKp}. \tag{18.48}$$

Representando gráficamente $1/m$ en función de $1/p$, pueden determinarse las constantes K y b a partir de la pendiente y la intersección de la línea. Conociendo K, podemos calcular la fracción de superficie cubierta aplicando la ecuación (18.46).

La isoterma de Langmuir, en la forma de la ecuación (18.46), es, en general, más acertada para la interpretación de los datos que la de Freundlich, siempre que se forme una monocapa. En la figura 18.16, se muestra una gráfica de θ en función de p. A presiones bajas, $Kp \ll 1$ y $\theta = Kp$, de modo que θ aumenta linealmente con la presión. A presiones altas, $Kp \gg 1$, de modo que $\theta \approx 1$. A presiones altas, la superficie está casi totalmente cubierta con una capa monomolecular. Por tanto, los cambios en la presión producen poca variación en la cantidad adsorbida.

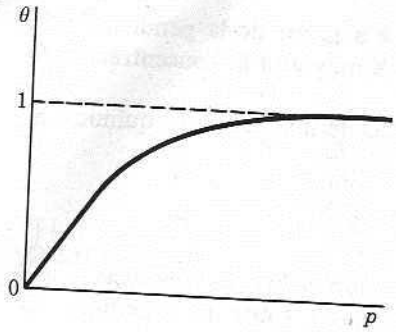


Fig. 18.16 Isoterma de Langmuir.

18.12 ADSORCIONES FISICA Y QUIMICA

Si la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente se debe sólo a las fuerzas de van der Waals, se trata de adsorción física o de van der Waals. Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y los calores de adsorción son bajos (unos cuantos kilojoules) y comparables al calor de vaporización del adsorbato. El aumento de temperatura disminuye considerablemente la adsorción.

Como las fuerzas de van der Waals son las mismas que producen la licuefacción, no se produce adsorción a temperaturas muy superiores a la temperatura crítica del adsorbato gaseoso. Por tanto, si la presión del gas tiene valores cercanos a la presión de vapor de equilibrio para el adsorbato líquido, se producirá una adsorción más extensa, adsorción en capas múltiples. En la figura 18.17 se muestra una gráfica de la cantidad de material adsorbido en función de p/p°, donde p° es la presión de vapor del líquido. Cerca de $p/p^\circ = 1$, se adsorbe cada vez más gas. Este marcado aumento de la adsorción indica el inicio de la licuefacción del gas, que tiene lugar en p° en ausencia del sólido.

Si las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, el fenómeno se denomina *adsorción química*. Como en este caso se rompen y forman enlaces, el calor de adsorción tiene intervalos de valores análogos a los de una reacción química, desde unos pocos hasta 400 kJ. La adsorción química no va más allá de la formación de una monocapa en la superficie, por esta razón, una isoterma tipo Langmuir que predice una monocapa y nada más, es apropiada para interpretar los datos. La isoterma de Langmuir predice un calor de adsorción independiente de θ, la fracción de superficie cubierta en el equilibrio. Se ha observado que para muchos sistemas, el calor de adsorción disminuye con

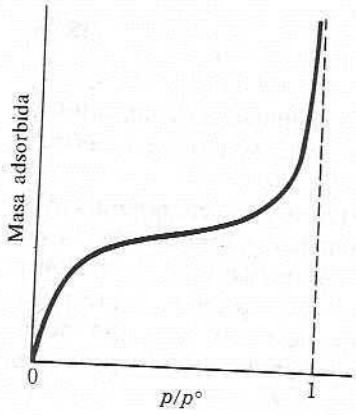


Fig. 18.17 Adsorción en capas múltiples.

el aumento de superficie cubierta. Si el calor de adsorción depende de la superficie cubierta, tendremos que emplear una isoterma más elaborada que la de Langmuir.

La diferencia entre la adsorción física y la química se ilustra mediante el comportamiento del nitrógeno sobre hierro. A la temperatura del nitrógeno líquido, $-190\,^{\circ}C$, el nitrógeno se adsorbe físicamente sobre el hierro como moléculas de nitrógeno, N_2. La cantidad de N_2 adsorbido disminuye rápidamente conforme la temperatura aumenta. A temperatura ambiente, el hierro no adsorbe al nitrógeno. A temperaturas altas, $\sim 500\,^{\circ}C$, el nitrógeno es adsorbido químicamente sobre la superficie del hierro como átomos de nitrógeno.

18.13 ISOTERMA DE BRUNAUER, EMMET Y TELLER (BET)

Brunauer, Emmet y Teller han desarrollado un modelo para la adsorción en capas múltiples. Dieron por sentado que la primera etapa de la adsorción es

$$\mathrm{A(g)} + \mathrm{S} \rightleftharpoons \mathrm{AS} \qquad K_1 = \frac{\theta_1}{\theta_v p}, \tag{18.49}$$

donde K_1 es la constante de equilibrio, θ_1 es la fracción de sitios de la superficie cubiertos por una sola molécula y θ_v es la fracción de sitios vacíos. Si no sucediera nada más, ésta sería la isoterma de Langmuir (véase Sec. 18.11).

Después aceptaron que las moléculas adicionales se acomodan una sobre otra para formar diversas capas múltiples. Interpretaron el proceso como una secuencia de reacciones químicas, cada una con una constante de equilibrio apropiada:

$$\mathrm{A(g)} + \mathrm{AS} \rightleftharpoons \mathrm{A_2S}, \qquad K_2 = \frac{\theta_2}{\theta_1 p};$$

$$\mathrm{A(g)} + \mathrm{A_2S} \rightleftharpoons \mathrm{A_3S}, \qquad K_3 = \frac{\theta_3}{\theta_2 p};$$

$$\mathrm{A(g)} + \mathrm{A}_{n-1}\mathrm{S} \rightleftharpoons \mathrm{A}_n\mathrm{S}, \qquad K_n = \frac{\theta_n}{\theta_{n-1} p};$$

donde el símbolo A_3S indica un sitio en la superficie que contiene tres moléculas de A una sobre otra. θ_i es la fracción de sitios en los que la pila de moléculas A tiene i capas. La interacción entre la primera molécula de A y el sitio de la superficie es única, dependiendo de la naturaleza particular de la molécula A y de la superficie. Sin embargo, cuando la segunda molécula de A se coloca sobre la primera, la interacción no puede ser muy diferente de la existente entre las dos moléculas de A en el líquido; lo mismo es cierto cuando la tercera molécula se coloca sobre la segunda. Todos estos procesos, excepto el primero, pueden considerarse como esencialmente equivalentes a la licuefacción, por lo que deben tener la misma constante de equilibrio, K. En consecuencia, el tratamiento BET supone que

$$K_2 = K_3 = K_4 = \cdots = K_n = K, \tag{18.50}$$

donde K es la constante de equilibrio para la reacción $\mathrm{A(g)} \rightleftharpoons \mathrm{A(líquido)}$. Entonces,

$$K = \frac{1}{p^{\circ}}, \tag{18.51}$$

donde p° es la presión de vapor de equilibrio del líquido.

Podemos utilizar las condiciones de equilibrio para calcular los valores de las θ_i. Tenemos

$$\theta_2 = \theta_1 Kp, \qquad \theta_3 = \theta_2 Kp, \qquad \theta_4 = \theta_3 Kp \cdots. \tag{18.52}$$

Combinando las dos primeras, tenemos $\theta_3 = \theta_1(Kp)^2$. Repitiendo la operación, encontramos

$$\theta_i = \theta_1(Kp)^{i-1}. \tag{18.53}$$

La suma de todas estas fracciones ha de ser igual a la unidad:

$$1 = \theta_v + \sum_{i=1} \theta_i = \theta_v + \sum_i \theta_1(Kp)^{i-1}.$$

En la segunda escritura hemos reemplazado θ_i por su igual de la ecuación (18.53). Si temporalmente hacemos $Kp = x$, esto se convierte en

$$1 = \theta_v + \theta_1(1 + x + x^2 + x^3 + \cdots).$$

Si ahora suponemos que el proceso prosigue indefinidamente, entonces $n \to \infty$ y la serie no es más que el desarrollo de $1/(1 - x) = 1 + x + x^2 + \cdots$. Por tanto,

$$1 = \theta_v + \frac{\theta_1}{1 - x}. \tag{18.54}$$

Utilizando la condición de equilibrio para la primera adsorción, encontramos que $\theta_v = \theta_1/K_1 p$. Definimos una nueva constante, $c = K_1/K$, y entonces

$$\theta_v = \frac{\theta_1}{cx}$$

y la ecuación (18.54) resulta

$$1 = \theta_1\left(\frac{1}{cx} + \frac{1}{1 - x}\right),$$

$$\theta_1 = \frac{cx(1 - x)}{1 + (c - 1)x}. \tag{18.55}$$

Sea N el número total de moléculas adsorbidas por unidad de masa de adsorbente y c_s el número total de sitios en la superficie por unidad de masa. Entonces, $c_s\theta_1$ es el número de sitios que contienen una molécula, $c_s\theta_2$ es el número de sitios que contienen dos moléculas, y así sucesivamente. Por tanto,

$$N = c_s(1\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \cdots) = c_s \sum_i i\theta_i.$$

De la ecuación (18.53), tenemos $\theta_i = \theta_1 x^{i-1}$, lo cual da a N la forma

$$N = c_s\theta_1 \sum_{i=1} ix^{i-1} = c_s\theta_1(1 + 2x + 3x^2 + \cdots).$$

Reconocemos esta serie como la derivada de la anterior:

$$1 + 2x + 3x^2 + \cdots = \frac{d}{dx}(1 + x + x^2 + x^3 + \cdots)$$

$$= \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{1}{(1-x)^2}.$$

Utilizando este resultado en la expresión para N, obtenemos

$$N = \frac{c_s\theta_1}{(1-x)^2}.$$

Si la superficie completa estuviera cubierta con una monocapa, entonces se adsorberían N_m moléculas; $N_m = c_s$ y

$$N = \frac{N_m\theta_1}{(1-x)^2}.$$

Empleando el valor de θ_1 de la ecuación (18.55), ésta se convierte en

$$N = \frac{N_m cx}{(1-x)[1 + (c-1)x]}. \tag{18.56}$$

La cantidad adsorbida se presenta generalmente como el volumen del gas adsorbido, medido a STP. El volumen es, por supuesto, proporcional a N, de forma que tenemos $N/N_m = v/v_m$, o también

$$v = \frac{v_m cx}{(1-x)[1 + (c-1)x]}. \tag{18.57}$$

Recordando que $x = Kp$ y que $K = 1/p^\circ$, tenemos finalmente la isoterma de BET:

$$v = \frac{v_m cp}{(p^\circ - p)[1 + (c-1)(p/p^\circ)]}. \tag{18.58}$$

El volumen, v, se mide como una función de p. A partir de los datos podemos obtener el valor de v_m y c. Obsérvese que cuando $p = p^\circ$, la ecuación tiene una singularidad y $v \to \infty$. Esto explica la brusca subida de la isoterma (véase Fig. 18.17) a medida que la presión se aproxima a p°.

Para obtener las constantes c y v_m, multiplicamos ambos miembros de la ecuación (18.58) por $(p^\circ - p)/p$:

$$\frac{v(p^\circ - p)}{p} = \frac{v_m c}{1 + (c-1)(p/p^\circ)}.$$

Después tomamos el recíproco de ambos miembros.

$$\frac{p}{v(p^\circ - p)} = \frac{1}{v_m c} + \left(\frac{c-1}{v_m c}\right)\left(\frac{p}{p^\circ}\right). \tag{18.59}$$

La combinación de las cantidades medidas a la izquierda se grafica en función de p. El resultado en muchos casos es una línea recta. A partir de la ordenada al origen, $(1/v_m c)$, y la pendiente, $(c-1)/v_m c p^\circ$, podemos calcular los valores de v_m y c. Los valores razonables que se obtienen confirman la validez de la aproximación.

A partir del valor de v_m a STP, podemos calcular N_m.

$$N_m = N_A \frac{v_m}{0{,}022414\ \text{m}^3/\text{mol}}. \tag{18.60}$$

Como N_m es el número de moléculas requeridas para cubrir una masa unitaria con una monocapa, si conocemos el área cubierta por una molécula, a, podemos calcular el área por unidad de masa de material:

$$\text{Area/unidad de masa} = N_m a. \tag{18.61}$$

Este método es útil para determinar el área de la superficie de un sólido finamente dividido.

Si escribimos las constantes de equilibrio, K_1 y K, en función de los cambios estándar de la energía de Gibbs para las transformaciones, entonces

$$K_1 = e^{-\Delta G_1^\circ/RT} \qquad \text{y} \qquad K = e^{-\Delta G_{\text{liq}}^\circ/RT}, \tag{18.62}$$

donde $\Delta G^\circ{}_1$ es la energía de Gibbs estándar de la adsorción de la primera capa y $\Delta G_{\text{liq}}^\circ$ es la energía de Gibbs estándar de licuefacción. Dividiendo la primera de las ecuaciones (18.62) por la segunda, obtenemos c.

$$c = \frac{K_1}{K} = e^{-(\Delta G_1^\circ - \Delta G_{\text{liq}}^\circ)/RT}. \tag{18.63}$$

Utilizando las relaciones,

$$\Delta G_1^\circ = \Delta H_1^\circ - T\Delta S_1^\circ \qquad \text{y} \qquad \Delta G_{\text{liq}}^\circ = \Delta H_{\text{liq}}^\circ - T\Delta S_{\text{liq}}^\circ,$$

y suponiendo que $\Delta S_1^\circ \approx \Delta S_{\text{liq}}^\circ$ (esto es, la pérdida de entropía es la misma sin importar en qué capa se coloca la molécula), la ecuación (18.63) se convierte en

$$c = e^{-(\Delta H_1^\circ - \Delta H_{\text{liq}}^\circ)/RT}. \tag{18.64}$$

Obsérvese que el calor de licuefacción, $\Delta H_{\text{liq}}^\circ$ es el negativo del calor de vaporización, $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$, de forma que tenemos $\Delta H_{\text{liq}}^\circ = -\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ y

$$c = e^{-(\Delta H_1^\circ + \Delta H_{\text{vap}}^\circ)RT}.$$

Tomando logaritmos y reordenando,

$$\Delta H_1^\circ = -\Delta H_{\text{vap}}^\circ - RT \ln c.$$

Como conocemos el valor de $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ del adsorbato, el valor de ΔH_1° puede calcularse a partir del valor medido de c. En todos los casos se encuentra que $c > 1$, lo que implica que $\Delta H_1^\circ < \Delta H_{\text{liq}}^\circ$. La adsorción en la primera capa es más exotérmica que la licuefacción.

La medición de las áreas superficiales y de ΔH_1° ha aumentado en gran medida nuestro conocimiento de la estructura de la superficie y es algo particularmente valioso para el estudio de la catálisis. Un punto importante a tener en cuenta es que el área real de cualquier superficie sólida es sustancialmente mayor que su área geométrica aparente. Incluso una superficie pulida como un espejo tiene colinas y valles en la escala atómica, siendo el área real probablemente dos o tres veces el área aparente. Para polvos finamente divididos o materiales porosos y esponjosos, la relación es con frecuencia mucho mayor: 10 a 1000 veces en algunos casos.

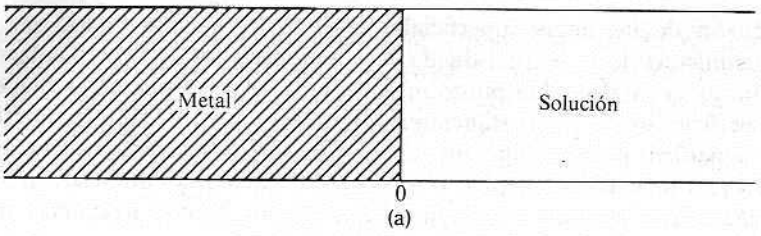
18.14 FENOMENOS ELECTRICOS EN LAS INTERFACES; DOBLE CAPA

Si dos fases de diferente composición química están en contacto, entre ellas se establece una diferencia de potencial. Esta diferencia de potencial va acompañada de una separación de carga, un lado de la interfaz se carga positivamente y la otra negativamente.

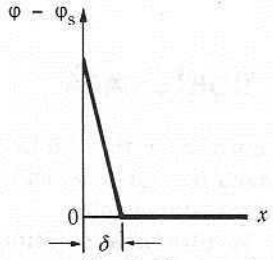
Por simplicidad, supondremos que una fase es un metal y la otra una solución electrolítica (véase Fig. 18.18a). Supongamos que el metal está cargado positivamente y la solución electrolítica tiene una carga negativa equivalente. Entonces son posibles varias distribuciones de carga que corresponden a diferentes valores de potencial, como se muestra en la figura 18.18. El metal se encuentra en la región $x \leqslant 0$ y la solución electrolítica en la $x \geqslant 0$. El potencial eléctrico en el eje vertical es el valor relativo al de la solución. La primera posibilidad fue propuesta por Helmholtz: la carga negativa equivalente está localizada en un plano a corta distancia, δ, de la superficie del metal. La figura 18.18(b) muestra la variación del potencial en la solución como una función de x. Esta doble capa, compuesta por las cargas a una distancia fija, se conoce como doble capa de Helmholtz. La segunda posibilidad, propuesta por Gouy y Chapman, es que la carga negativa equivalente se distribuye de manera difusa por toda la solución (de forma parecida a la atmósfera difusa alrededor de un ion en una solución). La variación del potencial para esta situación se muestra en la figura 18.18(c). Esta capa difusa se conoce como capa de Gouy o capa de Gouy-Chapman.

En soluciones concentradas, $c \geqslant 1$ mol/dm^3, el modelo de Helmholtz es razonablemente apropiado, aunque en soluciones más diluidas, ningún modelo es adecuado. Stern propuso una combinación de las capas fija y difusa. A la distancia δ existe una capa fija de carga negativa insuficiente para equilibrar la carga positiva sobre el metal. Más allá de la distancia δ, una capa difusa contiene el resto de la carga negativa (véase Fig. 18.18d). La capa fija puede también portar carga negativa más que suficiente para equilibrar la carga positiva sobre el metal. Cuando esto ocurre, la capa difusa tendrá carga positiva. La variación del potencial se muestra en la figura 18.18(e). Cualquiera de estas capas compuestas se llama doble capa de Stern. La teoría de Stern también contempla la posibilidad de la adsorción específica de los aniones y cationes sobre la superficie. Si el metal tuviera carga negativa, podrían encontrarse cuatro posibilidades adicionales análogas a éstas (véase Fig. 18.18f, g, h e i).

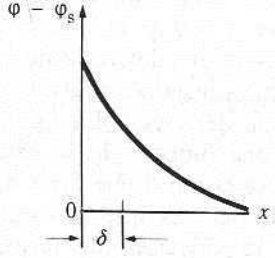
En un elegante y acertado modelo, Grahame distingue entre dos planos de iones. Más cercano a la superficie se encuentra el plano a la distancia de máximo acercamiento de los centros de los aniones adsorbidos químicamente a la superficie del metal; éste se llama plano interno de Helmholtz. Algo más alejado de este plano está el plano exterior de Helmholtz, que se encuentra a la distancia de máximo acercamiento de los centros de los cationes hidratados. La capa difusa empieza en la capa exterior de Helmholtz. Este modelo, mostrado en la figura 18.19, ha sido utilizado con mucho acierto en la interpretación de los fenómenos asociados a la doble capa.



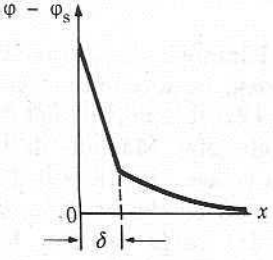
(a)



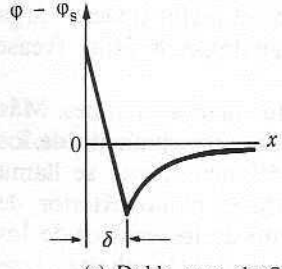
(b) Doble capa de Helmholtz (metal positivo)



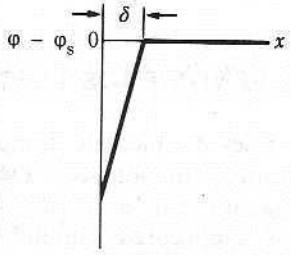
(c) Doble capa de Gouy



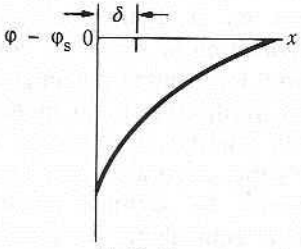
(d) Doble capa de Stern



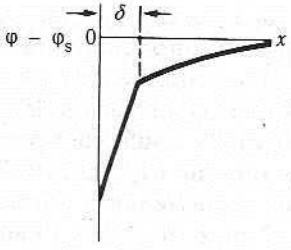
(e) Doble capa de Stern



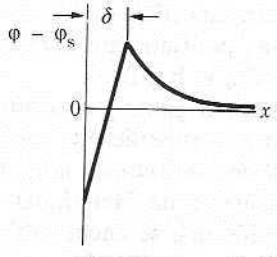
(f) Doble capa de Helmholtz (metal negativo)



(g) Doble capa de Gouy



(h) Doble capa de Stern



(i) Doble capa de Stern

Fig. 18.18 Varios tipos de doble capa.

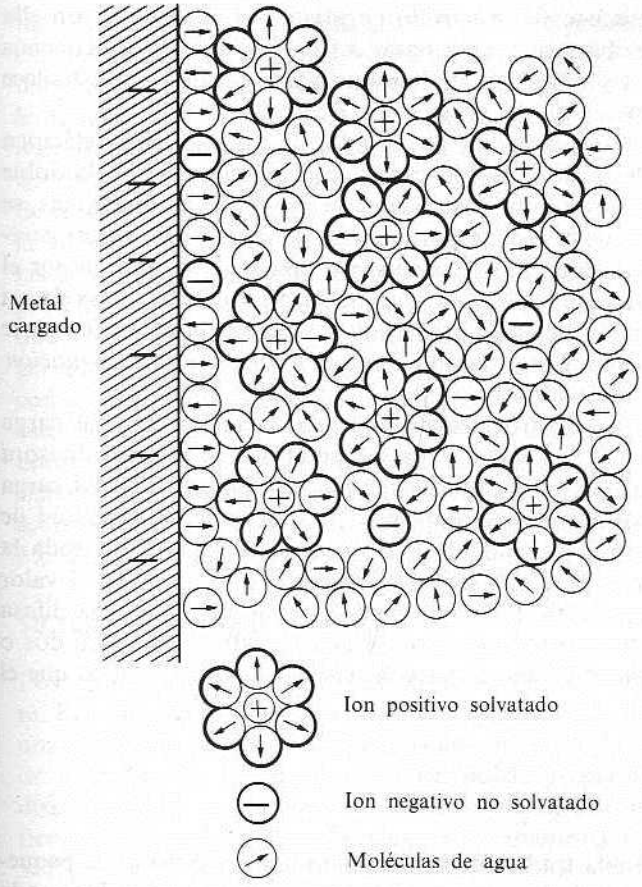


Fig. 18.19 Representación esquemática de la estructura de una interfaz electrificada. Los pequeños iones positivos tienden a solvatarse, mientras que los iones negativos, más grandes, se encuentran generalmente no solvatados. (De J.O'M. Bockris y A.K.V. Reddy, *Modern Electrochemistry*, vol. 1. Plenum, Nueva York, 1970.)

18.15 EFECTOS ELECTROCINETICOS

La existencia de la doble capa tiene como consecuencia cuatro efectos electrocinéticos: electroósmosis, potencial de flujo, contrapresión electroosmótica y corriente de flujo. Otros dos efectos, la electroforesis y el potencial de sedimentación (efecto Dorn) son también consecuencia de la existencia de la doble capa. Todos estos efectos dependen del hecho de que parte de la doble capa se encuentra sólo ligeramente unida a la superficie sólida y, por tanto, es movible. Considérese el dispositivo de la figura 18.20, que contiene un disco de cuarzo poroso fijo en posición, y está lleno de agua. Si se aplica un potencial eléctrico entre los electrodos, se produce un flujo de agua hacia el compartimiento del cátodo. En el caso del cuarzo y agua, la parte difusa (movible) de la doble capa en el líquido tiene carga

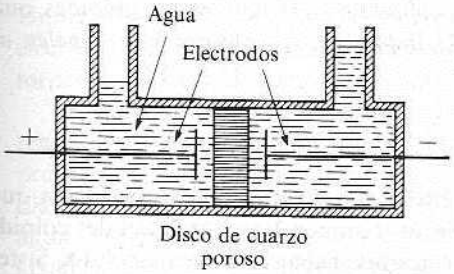


Fig. 18.20 Electroósmosis.

positiva. Esta carga positiva se mueve hacia el electrodo negativo y el agua fluye con ella (electroósmosis). Por otro lado, si se obliga al agua a pasar a través de los poros pequeños de una espita, ésta acarrea la carga desde un lado de la espita hasta el otro, y se establece una diferencia de potencial, el *potencial de flujo*, entre los electrodos.

Partículas finamente divididas suspendidas en un líquido, llevan una carga eléctrica equivalente a la carga de la partícula misma, más la carga de la porción fija de la doble capa. Si aplicamos un campo eléctrico a una suspensión de ese tipo, las partículas se desplazan en el campo en la dirección determinada por la carga de la partícula (*electroforesis*). La parte difusa de la doble capa, siendo móvil, tiene signo opuesto y es atraída por el otro electrodo. A la inversa, si se deja sedimentar una suspensión de partículas, éstas llevan su carga hacia el fondo del recipiente y dejan la carga sobre la capa difusa en la parte superior del recipiente, y se produce una diferencia de potencial, *potencial de sedimentación*, entre la parte superior y el fondo del recipiente.

La magnitud de todos los efectos electrocinéticos depende de la fracción de carga eléctrica que queda en la parte móvil de la doble capa. El potencial en la línea divisora entre las porciones fija y móvil de la doble capa es el *potencial zeta* (potencial ζ). La carga en la porción móvil de la doble capa depende del potencial ζ y, por ende, la magnitud de todos los efectos electrocinéticos también depende de ζ. En general se supone que toda la porción difusa de la doble capa es móvil; si esto es así, entonces el potencial ζ es el valor de ϕ en la posición $x = \delta$ en la figura 18.19. Es más probable que parte de la capa difusa sea fija, de modo que el valor de ζ corresponde al valor de ϕ a una distancia quizá dos o tres veces δ. En cualquier caso, ζ tiene el mismo signo y la misma magnitud general que el valor de ϕ para $x = \delta$.

18.16 COLOIDES

Una dispersión coloidal ha sido definida tradicionalmente como una suspensión de pequeñas partículas en un medio continuo. Debido a su capacidad de dispersión de la luz y a la aparente ausencia de presión osmótica, estas partículas se pensaron como moléculas mucho más grandes que las moléculas pequeñas y sencillas como las del agua, alcohol o benceno y sales simples como NaCl. Se supuso que eran agregados de muchas moléculas pequeñas, unidas en una especie de estado amorfo diferente de los estados cristalinos comunes de estas sustancias. Hoy reconocemos que muchos de estos «agregados» son, de hecho, moléculas únicas con una masa molar muy grande. Los límites de tamaños son difíciles de especificar, pero si las partículas dispersadas se encuentran entre 1 μm y 1 nm, podemos decir que el sistema es una dispersión coloidal. La molécula de antraceno, que tiene 1,091 nm a lo ancho, es un ejemplo de los problemas de especificación. No está claro que debamos describir a todas las soluciones de antraceno como coloides. Sin embargo, una esfera de ese diámetro contendría un agregado de unas 27 moléculas de agua. Puede ser útil llamar a este agregado partícula coloidal.

Hay dos subdivisiones clásicas de los sistemas coloidales: (1) *liofílicos*, o coloides que *atraen al disolvente* (también llamados *geles*), y (2) *liofóbicos*, o coloides que *repelen al disolvente* (también llamados *soles*).

18.16.1 Coloides liofílicos

Los coloides liofílicos son siempre moléculas poliméricas de uno u otro tipo, de forma que la solución está compuesta de una dispersión de moléculas únicas. La estabilidad del coloide liofílico es una consecuencia de las interacciones fuertes favorables disolvente-soluto. Siste-

mas liofílicos típicos serían las proteínas (especialmente gelatina) o almidón en agua, caucho en benceno y nitrato de celulosa o acetato de celulosa en acetona. El proceso de disolución puede ser muy lento. Las primeras adiciones de disolvente son absorbidas lentamente por el sólido, que se hincha como consecuencia (esta etapa se conoce como *imbibición*). Una adición posterior de disolvente con agitación mecánica (como en el caso del caucho) distribuye lentamente al disolvente y al soluto de manera uniforme. En el caso de la gelatina ordinaria, el proceso de disolución resulta muy favorecido con el aumento de la temperatura. Mientras la solución se enfría, las moléculas largas y ensortijadas de las proteínas forman una red con un gran espacio entre las moléculas. La presencia de la proteína induce cierta estructura en el agua, que se encuentra físicamente atrapada en los intersticios de la red. El resultado es un gel. La adición de grandes cantidades de sal a un gel hidrofílico acaba produciendo la precipitación de la proteína. Sin embargo, ésta es una consecuencia de la competencia entre la proteína y la sal por el disolvente, el agua. Las sales de litio son especialmente efectivas debido a la gran cantidad de agua que puede unirse al ion litio. La carga del ion no es una causa determinante principal de su efectividad como precipitante. Trataremos en detalle propiedades como dispersión de luz, sedimentación, precipitación y propiedades osmóticas de coloides liofílicos en el capítulo 35, donde estudiamos las moléculas poliméricas.

18.16.2 Coloides liofóbicos

Los coloides liofóbicos son siempre sustancias de alta insolubilidad en el medio dispersante. Los coloides liofóbicos suelen ser agregados de pequeñas moléculas (o en casos donde una molécula no está definida, como en el AgI, contienen gran número de unidades de fórmula). La dispersión liofóbica puede prepararse moliendo al sólido con el medio dispersante en un «molino de coloides», un molino de esferas, que durante un periodo de tiempo prolongado reduce la sustancia a tamaños que se encuentran en el intervalo coloidal, $<1\ \mu m$. Con frecuencia, la dispersión liofóbica, el sol, se produce por precipitación en condiciones especiales en las cuales se produce gran número de núcleos al tiempo que se limita su crecimiento. Las reacciones típicas para la producción de soles son:

$$\text{Hidrólisis} \qquad FeCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3(\text{coloide}) + 3H^+ + 3Cl^-.$$

Al verter una solución de $FeCl_3$ en un recipiente con agua hirviendo, se produce un sol rojo de $Fe(OH)_3$.

$$\text{Metátesis} \qquad AgNO_3 + KI \longrightarrow AgI(\text{coloide}) + K^+ + NO_3^-$$

$$\text{Reducción} \qquad SO_2 + 2H_2S \longrightarrow 2S(\text{coloide}) + 2H_2O$$

$$2AuCl_3 + 3H_2O + 3CH_2O \longrightarrow 2Au(\text{coloide}) + 3HCOOH + 6H^+ + 6Cl^-.$$

Uno de los métodos clásicos para producir soles metálicos es pasando un arco entre los electrodos del metal deseado sumergido en agua (arco de Bredig). El metal vaporizado forma agregados de tamaño coloidal.

Como los soles son extremadamente sensibles a la presencia de electrólitos, las reacciones de preparación que no producen electrólitos son mejores que aquellas que los producen. Para evitar la precipitación del sol por el electrólito, el sol puede purificarse por diálisis. El sol se coloca en una bolsa de colodión y ésta se sumerge en una corriente de agua. Los iones pequeños pueden difundirse a través del colodión y se eliminan por lavado, mientras que las partículas coloidales más grandes se retienen en la bolsa. La

porosidad de la bolsa de coloidón puede ajustarse sobre un amplio intervalo variando el método de preparación. Se requiere un simple vestigio de electrólito para estabilizar al coloide, ya que los soles son estables debido a la presencia de la doble capa eléctrica sobre la partícula. Si se lava demasiado el AgI, el sol precipita. La adición de un vestigio ya sea de $AgNO_3$, para proporcionar una capa de iones Ag^+ adsorbidos, o de KI, para proporcionar una capa de iones I^- adsorbidos, resuspenderá a menudo al coloide; este proceso se denomina *peptización*.

18.16.3 Doble capa eléctrica y estabilidad de coloides liofóbicos

La estabilidad de un coloide liofóbico es una consecuencia de la doble capa eléctrica en la superficie de las partículas coloidales. Por ejemplo, si dos partículas de un material insoluble no presentan una doble capa, pueden aercarse tanto que las fuerzas atractivas de van der Waals pueden unirlas. Contrario a este comportamiento, supongamos que las partículas presentan doble capa, como se muestra en la figura 18.21. El efecto global es que las partículas se repelen entre sí a grandes distancias de separación, ya que, a medida que dos partículas se acercan, la distancia entre cargas similares (en promedio) es menor que la existente entre partículas de cargas diferentes. Esta repulsión evita el acercamiento de las partículas y estabiliza al coloide. La curva (a) de la figura 18.22 muestra la energía potencial debida a la fuerza atractiva de van der Waals como una función de la distancia de separación entre las dos partículas, la curva (b) muestra la energía de repulsión. La curva combinada para la repulsión de doble capa y la atracción de van der Waals se muestra en la curva (c). En tanto la curva (c) presente un máximo, el coloide tendrá cierta estabilidad.

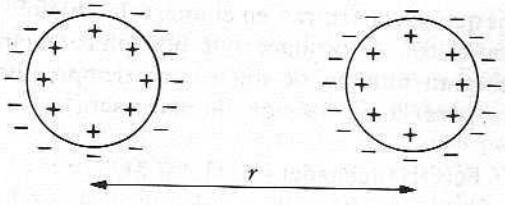


Fig. 18.21 Doble capa en dos partículas.

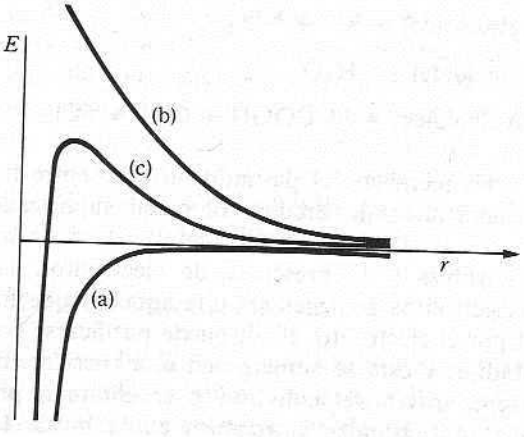


Fig. 18.22 Energía de interacción de partículas coloidales como una función de la distancia de separación.

La adición de electrólitos al sol evita la doble capa difusa y reduce el potencial zeta. Esto disminuye drásticamente la repulsión electrostática entre las partículas y precipita al coloide. El coloide es particularmente sensible a iones de signo opuesto. Un sol cargado positivamente, como el óxido férrico, es precipitado por iones negativos como Cl^- y SO_4^{2-}. Estos iones se incorporan en la porción fija de la doble capa, reduciendo la carga neta sobre la partícula. Esto disminuye el potencial ζ, que a su vez reduce la repulsión entre las partículas. Un sol negativo será desestabilizado de forma similar por iones positivos. Cuanto mayor sea la carga sobre el ion, más efectiva será la coagulación del coloide (regla de Schulz-Hardy). La concentración mínima de electrólito requerida para producir una rápida coagulación se encuentra en la relación aproximada de 1:10:500 para iones de triple, doble y una carga. El ion que tiene la misma carga que la partícula coloidal, no tiene mucho efecto sobre la coagulación, excepto por su asistencia en la supresión de la parte difusa de la doble capa. Como la doble capa contiene muy pocos iones, sólo se necesita una concentración muy baja de electrólito para evitar la doble capa y precipitar al coloide.

18.17 ELECTROLITOS COLOIDALES: JABONES Y DETERGENTES

La sal metálica de un ácido graso de cadena larga es un jabón, siendo el ejemplo más común el estearato de sodio, $C_{17}H_{35}COO^-Na^+$. A bajas concentraciones, la solución del estearato de sodio contiene iones de sodio y estearato individuales dispersados a través de la solución de la misma forma que en una solución de sal ordinaria. A alguna concentración definida, la concentración micelar crítica, los iones estearato se agregan en racimos, llamados *micelas* (véase Fig. 18.23). La micela contiene probablemente de 50 a 100 iones estearato individuales. La micela es aproximadamente esférica y las cadenas hidrocarbonadas se encuentran en el interior, dejando los grupos polares $—COO^-$ sobre la superficie exterior. Es la superficie exterior la que está en contacto con el agua, y los grupos polares sobre la superficie externa estabilizan a la micela en la solución acuosa. La micela tiene el tamaño de una partícula coloidal y, como está cargada, es un ion coloidal. La micela enlaza gran número de iones positivos a su superficie como contraiones que reducen considerablemente su carga.

La formación de micelas conduce a una caída acentuada de la conductividad eléctrica por mol de electrólito. Supongamos que estuviesen presentes individualmente 100 iones sodio y 100 iones estearato. Si los iones estearato se aglutinan en una micela y ésta enlaza 70 Na^+ como contraiones, habrá 30 Na^+ y un ion micelar con una carga de -30 unidades; un total de 31 iones. La misma cantidad de estearato de sodio produciría 200 iones individuales, pero sólo 31 si se forma la micela. Esta acentuada reducción en el número de iones reduce bruscamente la conductividad. La formación de micelas reduce también la presión osmótica de la solución. De la presión osmótica puede obtenerse la masa molar promedio, lo que nos permite estimar el promedio de iones estearato en la micela.

Incorporando moléculas de hidrocarburos en la región hidrocarbonada interior de la micela, la solución jabonosa puede actuar como disolvente de hidrocarburos. La acción limpiadora del jabón depende en parte de la capacidad que tenga para mantener la grasa en suspensión.

Los detergentes son similares a los jabones en cuanto a su estructura. El detergente aniónico típico es un sulfonato de alquilo, $ROSO_3^-Na^+$. Para una buena acción detergente, R debe tener al menos 16 átomos de carbono. Los detergentes catiónicos son generalmente sales cuaternarias de amonio, en las que un grupo alquilo es una cadena larga; $(CH_3)_3RN^+Cl^-$ es un ejemplo típico si R tiene entre 12 y 18 átomos de carbono.

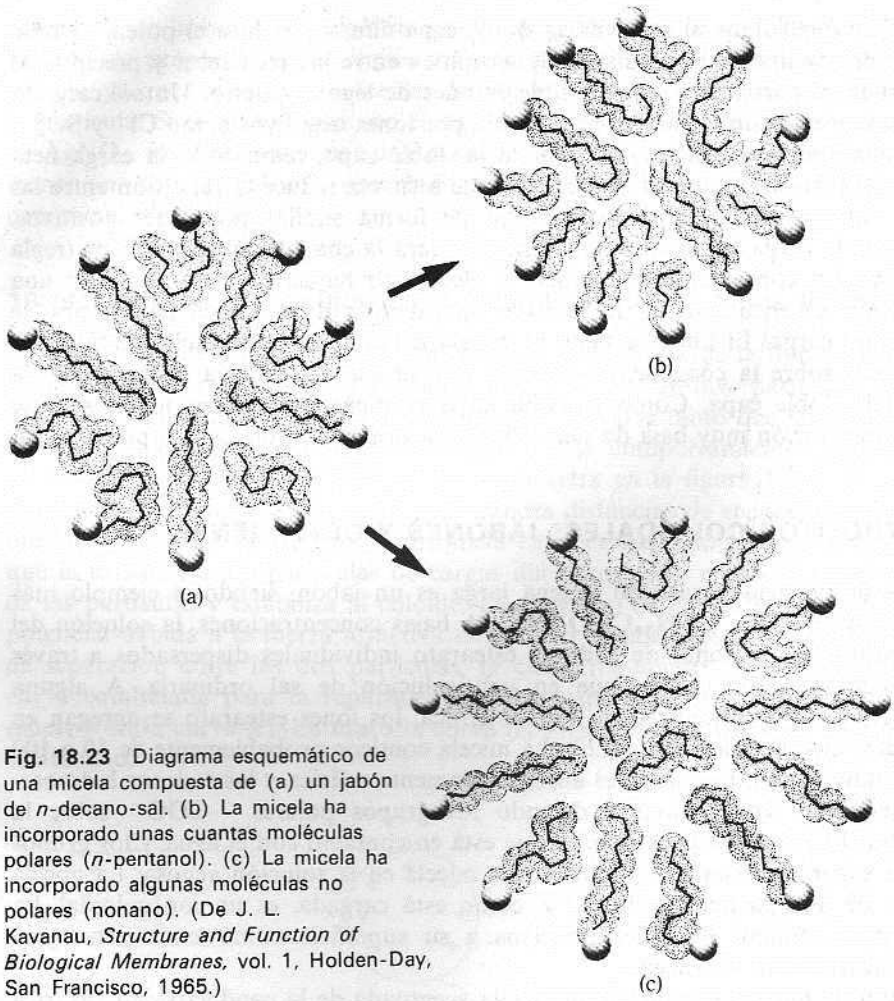


Fig. 18.23 Diagrama esquemático de una micela compuesta de (a) un jabón de *n*-decano-sal. (b) La micela ha incorporado unas cuantas moléculas polares (*n*-pentanol). (c) La micela ha incorporado algunas moléculas no polares (nonano). (De J. L. Kavanau, *Structure and Function of Biological Membranes,* vol. 1, Holden-Day, San Francisco, 1965.)

18.18 EMULSIONES Y ESPUMAS

Agua y aceite pueden batirse mecánicamente para producir una suspensión de gotas de aceite muy finas en agua, una *emulsión.* La mayonesa es un ejemplo casero común. También es posible producir una emulsión que consista en gotas de agua en una fase de aceite continua (por ejemplo, la mantequilla). En cualquiera de los dos tipos de emulsión, la gran tensión interfacial entre el agua y el aceite junto con una gran área interfacial implica que la emulsión tiene una energía de Gibbs alta en comparación con la de las fases por separado. Para suministrar esta energía de Gibbs debe gastarse una cantidad igual de trabajo en el batido o mezclado.

La adición de un agente de superficie activo, como un jabón o un detergente, o cualquier molécula con un extremo polar y un gran extremo hidrocarbonado, a los sistemas de agua y aceite separados, disminuye de forma considerable la tensión interfacial. De este modo puede disminuirse el requerimiento de energía de Gibbs para la formación de la emulsión. Estos aditivos se conocen como agentes emulsionantes. La tensión interfacial disminuye debido a la adsorción en la interfase del agente de superficie activo, con el

extremo polar en el agua y el extremo hidrocarbonado en el aceite. La tensión interfacial desciende al igual que cuando extendemos una película monomolecular de ácido esteárico sobre la superficie del agua en el experimento de Langmuir.

Las espumas constan de gran número de diminutas burbujas gaseosas en una fase líquida continua. Una película delgada del líquido separa cualquier par de burbujas. Como en el caso de las emulsiones, la energía superficial es alta y los agentes espumantes se emplean para abatir la tensión interfacial entre el líquido y el gas. Los espumantes son agentes de superficie activos del mismo tipo que los emulsionantes. Como las burbujas de la espuma son frágiles, se necesitan otros aditivos para dar a la espuma elasticidad y estabilidad contra las tensiones mecánicas. Pueden utilizarse como estabilizadores alcoholes de cadenas largas (o si el agente espumante es un jabón, el ácido correspondiente no disociado).

PREGUNTAS

18.1 Sugiérase una exposición basada en la energía de Gibbs que explique por qué una gota de líquido es esférica.

18.2 ¿Qué le sucede a la tensión superficial en el punto crítico gas-líquido?

18.3 ¿Por qué es más confiable la isoterma de adsorción de Langmuir, a altas presiones de gas, para la adsorción química que para la adsorción física?

18.4 Las partículas coloidales de la misma carga sumergidas en una solución electrolítica se atraen unas a otras por las fuerzas de van der Waals y se repelen unas a otras por las interacciones apantalladas de Debye [véase Ec. (16.70)]. ¿Por qué aumenta la facilidad de coagulación rápidamente con el aumento en la fuerza iónica de la solución?

18.5 Descríbanse los papeles de las porciones interna y externa de la micela en la acción de un jabón.

PROBLEMAS

18.1 Un cm^3 de agua se rompe en gotas de radio 10^{-5} cm. Si la tensión superficial del agua es $72{,}75(10^{-3})$ N/m a 20 °C, calcúlese la energía de Gibbs para las pequeñas gotas en relación con la del agua.

18.2 Una emulsión de tolueno en agua puede prepararse vertiendo una solución de tolueno y alcohol en agua. El alcohol se difunde en el agua y deja al tolueno en pequeñas gotas. Si 10 g de una solución con 15 % en masa de etanol y 85 % en masa de tolueno se vierten en 10 g de agua, se forma una emulsión espontáneamente. La tensión interfacial entre las gotas de tolueno suspendidas y la mezcla de agua y alcohol es 0,036 N/m, el diámetro medio de las gotas es 10^{-4} cm y la densidad del tolueno es 0,87 g/cm^3. Calcúlese el aumento de la energía de Gibbs asociado con la formación de las gotas. Compárese este incremento con la energía de Gibbs de mezclado del alcohol y agua a 25 °C.

18.3 Cuando un vapor se condensa en un líquido y una gota crece en tamaño, la energía de Gibbs de la gota varía con su tamaño. Para una fase líquida, $G_{vap} - G_{liq} = \Delta H_{vap} - T\Delta S_{vap}$; si ΔH_{vap} y ΔS_{vap} son independientes de la temperatura, entonces $\Delta S_{vap} = \Delta H_{vap}/T_b$, donde T_b es la temperatura de ebullición. Si tomamos $G_{vap} = 0$, entonces $G_{liq} = -\Delta H_{vap}(1 - T/T_b)$. Si G_{liq} y ΔH_{vap} se refieren a los valores por unidad de volumen del líquido, entonces la energía de Gibbs total del volumen V de la fase líquida es $G' = VG_{liq} = -V\Delta H_{vap}(1 - T/T_b)$. Si hablamos de una gota pequeña más que de la fase líquida, entonces debe añadirse un término γA, donde A es el área de la gota, a esta expresión $G' = -V\Delta H_{vap}(1 - T/T_b) + \gamma A$.

a) Muéstrese que para una gota esférica, la energía de Gibbs de la gota es positiva cuando la gota es pequeña, después pasa a través de un máximo, y luego disminuye rápidamente a medida que el radio aumenta. Si $T < T_b$, ¿a qué valor del radio r será $G' = 0$? Muéstrese que a valores mayores de r, G' es negativa. Recordando que escogemos $G_{vap} = 0$, ¿qué radio debe tener la gota antes de que crezca espontáneamente por condensación del vapor?

b) A 25 °C, para el agua $\gamma = 71{,}97 \times 10^{-3}$ J/m^2, $\Delta H_{vap} = 2443{,}3$ J/g, y la densidad es 0,9970 g/cm^3. ¿Qué radio debe tener una gota de agua antes de que crezca espontáneamente?

18.4 En el tensiómetro de duNouy, se mide la fuerza necesaria para tirar de un anillo de alambre delgado que se encuentra en la superficie del líquido. Si el diámetro del anillo es 1,0 cm y la fuerza requerida para tirar de él (con la superficie del líquido unida a las periferias interior y exterior del anillo) es 6,77 mN, ¿cuál es la tensión superficial del líquido?

18.5 A 25 °C, la densidad del mercurio es 13,53 g/cm^3 y $\gamma = 0{,}484$ N/m. ¿Cuál sería la depresión capilar del mercurio en un tubo de vidrio de 1 mm de diámetro interno si suponemos que $\theta = 180°$? Despréciese la densidad del aire.

18.6 En un tubo de vidrio, el agua presenta una elevación capilar de 2,0 cm a 20 °C. Si $\rho = 0{,}9982$ g/cm^3 y $\gamma = 72{,}75 \times 10^{-3}$ N/m, calcúlese el diámetro del tubo ($\theta = 0°$).

18.7 Si se suministra savia a un árbol de 30 m de alto sólo por medio de la elevación capilar, ¿cuál sería el radio que deberían tener los canales? Supóngase que la densidad de la savia es 1,0 g/cm^3, $\theta = 0°$ y $\gamma = 73 \times 10^{-3}$ N/m. Despréciese la densidad del aire. (*Nota:* La savia sube principalmente por presión osmótica.)

18.8 En el aparato de Wilhelmy se utiliza un vidrio cubreobjetos de microscopio de 2,100 cm de perímetro. Una muestra de 10,00 ml de agua se coloca en el recipiente y se equilibra el brazo. El agua se retira y se reemplaza con muestras de 10,00 ml de 5,00 %, 10,00 % y 20,00 % (porcentaje en masa) de acetona en el mismo recipiente. Para restablecer el equilibrio del brazo en cada caso, deben retirarse las masas siguientes: 35,27 mg, 49,40 mg y 66,11 mg. Calcúlese la tensión superficial de cada solución si la tensión superficial del agua es $71{,}97 \times 10^{-3}$ N/m. Puede despreciarse el efecto de las diferencias de densidad.

18.9 Considérese un tubo capilar pequeño de radio = 0,0500 cm que justo se introduce un poco en un líquido con una tensión superficial de 0,0720 N/m. ¿Qué exceso de presión se requiere para formar una burbuja con un radio igual al del capilar? Supóngase que la profundidad de inmersión es despreciable.

18.10 Se requiere una presión de exceso de 364 Pa para producir una burbuja hemiesférica en el extremo de un tubo capilar de 0,300 mm de diámetro sumergido en acetona. Calcúlese γ.

18.11 Considérense dos burbujas de jabón, una con radio $r_1 = 1{,}00$ cm y otra con radio $r_2 = 2{,}00$ cm. ¿Cuál es la presión de exceso en el interior de cada burbuja si $\gamma = 0{,}030$ N/m para la solución de jabón? Si las burbujas chocan y se pegan con una película delgada entre ellas, ¿cuál es el radio de curvatura de esta película? ¿A qué lado se encuentra el centro de curvatura? Recuérdese que al pasar del exterior al interior de la burbuja de jabón, se atraviesan dos interfaces.

18.12 Dos burbujas de diferentes radios se conectan por medio de un tubo. ¿Qué sucede?

18.13 A 20 °C, la tensión interfacial entre el agua y el benceno es 35 mN/m. Si $\gamma = 28{,}85$ mN/m para el benceno y 72,75 mN/m para el agua (suponiendo que $\theta = 0$), calcúlese:

a) el trabajo de adhesión entre el agua y el benceno,
b) el trabajo de cohesión para el benceno y para el agua,
c) el coeficiente de dispersión para el benceno en agua.

18.14 Si, a 20 °C, para el CH_2I_2 puro $\gamma = 50{,}76$ mJ/m^2 y para el agua pura $\gamma = 72{,}75$ mJ/m^2, y la tensión interfacial es 45,9 mJ/m^2, calcúlese:

a) el coeficiente de dispersión para el CH_2I_2 en agua,
b) el trabajo de adhesión entre el CH_2I_2 y H_2O.

18.15 Suponiendo que los cristales se forman como pequeños cubos que tienen una longitud de lado δ, calcúlese el punto de congelación del hielo que contiene pequeños cristales en relación con el punto de congelación de cristales infinitamente largos; $T_0 = 273{,}15$ K. Supóngase que la tensión interfacial es 25 mN/m; $\Delta H^{\circ}_{fus} = 6{,}0$ kJ/mol; $\bar{V}^s = 20$ cm^3/mol. Realícense los cálculos para $\delta = 10$ μm, 1 μm, 0,1 μm, 0,01 μm y 0,001 μm.

18.16 Calcúlese la solubilidad de cristales de $BaSO_4$, que tienen longitudes de lado de 1 μm, 0,1 μm y 0,01 μm, en relación con la solubilidad de cristales ordinarios a 20 °C. Supóngase $\gamma = 500$ mJ/m^2; $\rho = 4{,}50$ g/cm^3.

18.17 A 20 °C, la densidad del CCl_4 es 1,59 g/cm^3, $\gamma = 26{,}95$ mN/m. La presión de vapor es 11,50 kPa. Calcúlese la presión de vapor de gotas de radios 0,1 μm, 0,01 μm y 0,001 μm.

18.18 Para el agua, la tensión superficial depende de la temperatura de acuerdo con la regla

$$\gamma = \gamma_0\left(1 - \frac{t}{368}\right)^{1.2}$$

donde t es la temperatura en grados Celsius y $\gamma_0 = 75{,}5 \times 10^{-3}$ J/m^2. Calcúlense los valores de g^σ, s^σ y u^σ a intervalos de 30 grados desde 0 °C hasta 368 °C. Grafíquense estos valores como una función de t. (*Nota:* La temperatura crítica del agua es 374 °C.)

18.19 El ácido esteárico, $C_{17}H_{35}COOH$, tiene una densidad de 0,85 g/cm^3. La molécula ocupa un área de 0,205 nm^2 en una película superficial densamente empaquetada. Calcúlese la longitud de la molécula.

18.20 El hexadecanol, $C_{16}H_{33}OH$, ha sido utilizado para producir películas monomoleculares en depósitos con el fin de evitar la evaporación del agua. Si el área transversal del alcohol en la película densamente empaquetada es 0,20 nm^2, ¿cuántos gramos de alcohol se requieren para cubrir un lago de unos 40 000 m^2.

18.21 El número de centímetros cúbicos de metano, medidos a STP, adsorbidos sobre 1 g de carbón a 0 °C y varias presiones diferentes es

p/mmHg	100	200	300	400
cm^3 adsorbidos	9,75	14,5	18,2	21,4

Grafíquense los datos utilizando la isoterma de Freundlich y determínense las constantes k y $1/n$.

18.22 a) La adsorción del cloruro de etilo sobre una muestra de carbón a 0 °C y varias presiones diferentes es

p/mmHg	20	50	100	200	300
gramos adsorbidos	3,0	3,8	4,3	4,7	4,8

Utilizando la isoterma de Langmuir, determínese la fracción de la superficie cubierta a cada presión.

b) Si el área de la molécula de cloruro de etilo es 0,260 nm^2, ¿cuál es el área del carbón?

18.23 La adsorción del butano sobre un polvo de NiO se midió a 0 °C. Los volúmenes de butano a STP adsorbidos por gramo de NiO son:

p/kPa	7,543	11,852	16,448	20,260	22,959
v/(cm^3/g)	16,46	20,72	24,38	27,13	29,08

a) Utilizando la isoterma de BET, calcúlese el volumen a STP adsorbido por gramo cuando el polvo está cubierto por una monocapa; $p^\circ = 103{,}24$ kPa.
b) Si el área de la sección transversal de una molécula de butano es $44{,}6 \times 10^{-20}$ m^2, ¿cuál es el área por gramo del polvo?
c) Calcúlense θ_1, θ_2, θ_3 y θ_v a 10 kPa y 20 kPa.
d) Utilizando la isoterma de Langmuir, calcúlese θ a 10 kPa y 20 kPa y estímese el área superficial. Compárese con el área de b).

18.24 Considerando la deducción de la isoterma de Langmuir en función de una reacción química entre el gas y la superficie, muéstrese que si un gas diatómico se adsorbe como átomos en la superficie, entonces $\theta = k^{1/2}p^{1/2}/(1 + k^{1/2}p^{1/2})$.

18.25 a) A 30 °C, las tensiones superficiales de soluciones de ácido acético en agua son:

% peso de ácido	2,475	5,001	10,01	30,09	49,96	69,91
γ/(10^{-3} N/m)	64,40	60,10	54,60	43,60	38,40	34,30

Grafíquese γ en función de $\ln m$ y determínese el exceso superficial del ácido acético utilizando la isoterma de adsorción de Gibbs. (*Nota:* Puede usarse la molalidad, m, en la isoterma en lugar de c_2, la molaridad.)

b) A 25 °C, las tensiones superficiales de soluciones de ácido propiónico en agua son:

% peso de ácido	1,91	5,84	9,80	21,70
γ/(10^{-3} N/m)	60,00	49,00	44,00	36,00

Calcúlese el exceso superficial del ácido propiónico.

18.26 Considérense los dos sistemas, 10 cm^3 de agua líquida y 10 cm^3 de mercurio líquido, cada uno en un recipiente individual de 200 ml. Para el agua sobre vidrio, $\theta = 0°$; para el mercurio sobre vidrio $\theta = 180°$. En ausencia de campo de gravedad, ¿cómo se comportaría cada sistema?

19

Estructura de la materia

19.1 INTRODUCCION

La noción de que la materia está constituida por partículas discretas indivisibles (átomos) es muy antigua. Los escritores precristianos Lucrecio y Demócrito propusieron elaborados sistemas filosóficos naturales especulativos basados en la atomicidad de la materia. Debido a la carencia de evidencias experimentales que las apoyaran, estas primeras teorías atómicas no dieron fruto alguno.

La teoría atómica moderna se basa en la observación cuantitativa de la naturaleza. Su primera formulación, debida a Dalton, surgió en un periodo en que las mediciones cuantitativas habían alcanzado gran importancia en la investigación científica. La teoría atómica moderna, contraria a las teorías antiguas, ha sido muy fructífera.

Para colocar en perspectiva la teoría moderna, es conveniente tratar sobre algunos aspectos de su desarrollo, aunque solamente sea de forma esquemática. En ningún momento intentaremos hacer nada que merezca el nombre de historia; sólo destacaremos algunos acontecimientos y líneas de pensamiento de fundamental importancia.

19.2 SIGLO DIECINUEVE

Durante los años 1775-1780, Lavoisier estableció las bases de la química como ciencia cuantitativa, al probar que en una reacción química la masa total permanece inalterada. La demostración de la conservación de la masa en las reacciones químicas significó el final de la teoría del flogisto. Poco después de Lavoisier, Proust y Dalton propusieron las leyes de las proporciones definidas y múltiples. En 1803, Dalton planteó su teoría atómica. La materia estaba constituida por pequeñas partículas llamadas átomos. Cada tipo de átomos tiene un peso definido. Los átomos de elementos diferentes tienen pesos diferentes. Los compuestos están formados por átomos que se combinan en relaciones definidas de números enteros (por lo general pequeños). Esta teoría daba una interpretación satisfactoria para los datos cuantitativos disponibles en esa época.

Los experimentos de Gay-Lussac relacionados con volúmenes de los gases, en 1808, condujeron a la ley de los volúmenes de combinación. Los volúmenes de los gases reactivos están relacionados con los volúmenes de los gases resultantes, según relaciones

simples de números enteros. Gay-Lussac sugirió que volúmenes iguales de gases diferentes contenían el mismo número de átomos. Esta idea fue rechazada. Los intentos de la época de construir una tabla de pesos atómicos se vieron impedidos por las contradicciones, pues se suponía que el «átomo» del compuesto más simple de dos elementos se formaba por combinación de sólo dos átomos de los elementos; así, la formación de agua y amoniaco se expresaría como

$$H + O \rightarrow OH \qquad y \qquad H + N \rightarrow NH.$$

Esto exigiría que la relación de los pesos atómicos fuese N/O = 7/12. Ningún compuesto de nitrógeno y oxígeno conocido mostraba esa proporción entre los pesos de combinación.

Al establecer la distinción entre un átomo, la partícula más pequeña que puede tomar parte en un cambio químico, y una molécula, la partícula más pequeña que puede existir permanentemente, Avogadro (1811) resolvió las contradicciones relativas a los pesos atómicos, con la suposición de que las moléculas de ciertos gases eran diatómicas; por ejemplo, H_2, N_2, O_2, Cl_2. También propuso lo que hoy se conoce como ley de Avogadro: en las mismas condiciones de temperatura y presión, volúmenes iguales de cualquier gas contienen el mismo número de moléculas. Estas ideas fueron ignoradas y permanecieron en el olvido hasta 1858, cuando Cannizaro las utilizó con la ley de Dulong y Petit (aproximadamente en 1816) para establecer la primera tabla compatible de pesos atómicos. Durante los cincuenta y cinco años que transcurrieron desde la enunciación de la teoría atómica hasta la elaboración de una tabla de pesos atómicos, sustancialmente la misma que se utiliza en la actualidad, reinó el caos en el campo de las fórmulas químicas.

Un desarrollo paralelo comenzó en 1832, cuando Faraday enunció las leyes de la electrólisis. Primera ley: el peso del material depositado en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través del electrólito. Segunda ley: los pesos de materiales diferentes depositados en un electrodo por el paso de la misma cantidad de electricidad, están en la misma relación que sus pesos equivalentes químicos. Pero fue en 1881 cuando Helmholtz escribió que la aceptación de la hipótesis atómica y las leyes de Faraday conducían a la conclusión de que, tanto las cargas negativas como las positivas estaban divididas en porciones elementales definidas, «átomos» de electricidad. Una conclusión que hoy parece evidente, tuvo que esperar cincuenta años para ser deducida. A partir de 1880, estudios intensos de la conducción eléctrica en los gases, llevaron al descubrimiento de los electrones libres (J. J. Thomson, 1897), de los rayos positivos y de los rayos X (Röntgen, 1895). La medición directa de la carga del electrón fue realizada por Millikan en 1913.

Otro desarrollo paralelo comenzó con el experimento del conde Rumford (1798, aproximadamente), que consistió en frotar una pieza de metal macizo con un taladro embotado. (Sus asistentes creyeron sin duda que el conde era un poco excéntrico, pues pensaban que intentaba perforar el ánima de un cañón.) Durante el experimento, la herramienta y la pieza metálica estuvieron sumergidas en agua, hasta que, finalmente, el agua hirvió. Esto sugirió a Rumford que el «calor» no era un fluido «calórico», sino una forma de movimiento. Experimentos posteriores, especialmente el cuidadoso trabajo de Joule en la década de 1840, culminaron con el enunciado de la primera ley de la termodinámica en 1847. Independientemente, Helmholtz propuso en 1847 la ley de la conservación de la energía. La segunda ley de la termodinámica, basada en los trabajos de Carnot (1824), fue enunciada por Kelvin y Clausius hacia 1850.

A fines de la década de 1850, la teoría cinética de los gases experimentó gran desarrollo, logrando éxitos asombrosos. La teoría cinética se basa en la hipótesis atómica y depende en especial de la idea de Rumford sobre la relación entre «calor» y movimiento.

Los logros en química, particularmente en química analítica y en síntesis química, del siglo XIX, son abrumadores; sólo mencionaremos algunos de ellos. El desarrollo de la química orgánica a partir de la síntesis de la urea de Wöhler (1824). Los estudios estereoquímicos de van't Hoff, LeBel y Pasteur. La prueba química de la estructura tetraédrica de los enlaces alrededor del átomo de carbono, la estructura del benceno de Kekulé. Los trabajos de Werner sobre la estereoquímica de los complejos inorgánicos. Los trabajos de Stas sobre los pesos atómicos exactos. La teoría de Arrhenius de las soluciones electrolíticas. El tratado de Gibbs sobre los equilibrios heterogéneos y la regla de las fases, y como conclusión apropiada, las observaciones sobre la periodicidad química: tríadas de Döbereiner, octavas de Newland y la ley periódica de Mendeleiev y Meyer entre 1869 y 1870.

En la información anterior, se ha hecho hincapié en los desarrollos que fundamentaron la idea atómica. Por otra parte, los desarrollos matemáticos de Maxwell sobre la teoría electromagnética, una teoría ondulatoria, constituyen un eslabón importante de la cadena. Otro hecho de gran importancia hacia fines del siglo XIX, lo constituye la gran cantidad de trabajos experimentales dedicados al estudio de los espectros.

En la actualidad es difícil explicar la satisfacción de los físicos de 1890. La física clásica era una casa organizada: la mecánica, la termodinámica, la teoría cinética, la óptica y la teoría electromagnética eran sus fundamentos principales, un despliegue grandioso. Cualquier problema podía resolverse con una adecuada elección de herramientas. Existían, por supuesto, uno o dos problemas que aún causaban dificultades, pero cualquiera podía asegurar que pronto se resolverían con los métodos usuales. La casa de la física tenía dos partes, la corpuscular y la ondulatoria, o el dominio de la partícula y el dominio de la onda. La materia era corpuscular, la luz ondulatoria y eso era todo. La unión entre materia y luz no parecía demasiado suave.

19.3 EL TERREMOTO

Es difícil describir lo que ocurrió luego, ya que sucedió vertiginosamente. Durante treinta y cinco años, la física clásica se conmovió hasta sus cimientos. Cuando pasó la tormenta, los fundamentos principales eran los mismos, pero con nueva indumentaria. Se abrieron áreas de la física completamente nuevas. La simple mención de los acontecimientos es suficiente por el momento: el descubrimiento del efecto fotoeléctrico por Hertz en 1887. El descubrimiento de los rayos X por Röntgen en 1895. El descubrimiento de la radiactividad por Becquerel en 1896. El descubrimiento del electrón por J. J. Thomson en 1897. La hipótesis cuántica sobre la radiación del cuerpo negro por Planck en 1900. La hipótesis cuántica sobre el efecto fotoeléctrico, formulada por Einstein en 1905. El modelo atómico según Thomson en 1907. El experimento sobre dispersión de las partículas alfa, por Geiger, Marsden y Rutherford en 1909. El modelo nuclear del átomo de Rutherford en 1911. La confirmación cuantitativa de los cálculos de Rutherford sobre dispersión, por Geiger y Marsden en 1913. La hipótesis cuántica aplicada al átomo, el modelo atómico de Bohr, en 1913. Otro desarrollo de la primera década que no nos concierne aquí directamente es la teoría de la relatividad de Einstein.

El año 1913 marcó un hito en la historia de la ciencia. La aplicación de la hipótesis cuántica de Planck a la radiación del cuerpo negro, y más tarde por Einstein, al efecto fotoeléctrico, fue recibida con incredulidad y aun con desdén. La aplicación de esta hipótesis por Bohr al átomo de hidrógeno apresuró su aceptación y revolucionó el pensamiento. En los diez años siguientes se asimiló rápidamente el nuevo conocimiento y

se aplicó con éxito espectacular a la interpretación de los espectros y a la periodicidad química.

Otra serie de descubrimientos se efectuó en la tercera década del siglo XX. La predicción teórica sobre la naturaleza ondulatoria de la materia realizada por De Broglie en 1924. Su verificación experimental y la medición de la longitud de onda de los electrones, por Davisson y Germer en 1927. La mecánica cuántica de Heisenberg y Schrödinger en 1925-1926. A partir de entonces, la aplicación de la mecánica cuántica a los problemas atómicos ha sido todo un éxito. En principio, cualquier problema químico puede resolverse sobre el papel mediante la ecuación de Schrödinger. En la práctica, los cálculos son tan laboriosos para la mayoría de los problemas químicos, que hoy día la química experimental es, y lo será por muchos años, un campo muy activo. Debemos distinguir esta situación respecto a la plácida situación de los físicos de la década de 1890. Aunque las bases teóricas para enfrentar los problemas químicos, se entienden en la actualidad claramente y es improbable que sus fundamentos varíen, reconocemos nuestras limitaciones. Terminaremos los datos cronológicos en 1927. Los descubrimientos posteriores a 1927 que nos interesen los trataremos a medida que sean necesarios.

Volviendo a los acontecimientos anteriores a 1927, observamos dos consecuencias importantes. A la radiación, considerada como un fenómeno puramente ondulatorio por la física clásica, se le confirió un aspecto corpuscular mediante los trabajos de Planck, Einstein y Bohr, mientras que De Broglie, Schrödinger y Heisenberg tomaban en cuenta en sus trabajos el comportamiento ondulatorio de los átomos y los electrones, considerados como partículas en la física clásica. Mediante la mecánica cuántica se unifican las dos partes de la física clásica que no eran fáciles de coordinar. La naturaleza dual de la materia y de la luz, naturaleza onda-partícula, permite esta unificación.

19.4 DESCUBRIMIENTO DEL ELECTRON

Desde los tiempos de Dalton, los átomos se consideraban como indivisibles. El primer indicio de la existencia de partículas más pequeñas que los átomos fue el descubrimiento del electrón por J. J. Thomson en 1897. El descubrimiento de Thomson levantó especulaciones sobre la estructura interior del átomo y hubo esperanzas de poderlas confirmar experimentalmente.

Los estudios de la conducción eléctrica en los gases condujeron al descubrimiento de los rayos catódicos. Si se evacúa un tubo de vidrio dotado de dos electrodos conectados a una fuente de potencial elevado, saltará una chispa entre los electrodos. A bajas presiones, la chispa se ensancha hasta producir un resplandor que llena el tubo, a presiones aún más bajas, aparecen espacios oscuros en el gas incandescente. A presiones muy bajas, el interior del tubo está oscuro, pero las paredes del mismo emiten una fluorescencia cuyo color depende únicamente del tipo de vidrio. Pronto se explicó esto afirmando que el cátodo emitía algún tipo de rayo, un rayo catódico, que al chocar contra las paredes del tubo ocasionaban la fluorescencia. Los objetos interpuestos en la trayectoria de estos rayos proyectan en las paredes del tubo una sombra nítida; estos rayos se desvían mediante campos eléctricos o magnéticos. La figura 19.1 muestra el dispositivo utilizado por J. J. Thomson en su famoso experimento para demostrar que los rayos catódicos eran un haz de partículas llamadas más tarde electrones.

En el tubo a alto vacío, los rayos catódicos son emitidos por el cátodo C. Dos placas metálicas ranuradas A y A' sirven de ánodos. Al pasar por las ranuras, el haz se colima de manera que, siguiendo una línea recta, incide en el punto P, donde aparecen la fluorescencia. Entre las placas M y M' puede aplicarse un campo eléctrico; también puede aplicarse

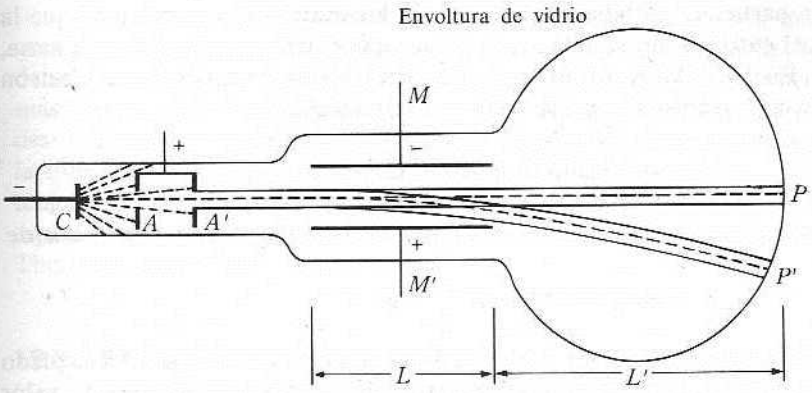


Fig. 19.1 Dispositivo para medir e/m para los rayos catódicos.

un campo magnético en la misma región, perpendicular al plano del dibujo. Las fuerzas producidas por los campos sobre el rayo actúan sólo en dirección vertical, la componente horizontal de la velocidad no se altera. Se realizan dos experimentos.

Se aplica el campo eléctrico E de tal manera que el haz se desvía hacia abajo e incide en P'; entonces se aplica el campo magnético con una densidad de flujo B que se ajusta de manera que la mancha fluorescente regresa a P. Si el haz consiste en partículas de carga e y masa m, la fuerza sobre el haz, debida al campo eléctrico, es eE, y la debida al campo magnético es Bev, donde v es la componente horizontal de la velocidad de la partícula. Como estas fuerzas están en equilibrio, $eE = Bev$, y obtenemos la componente horizontal de la velocidad en función de E y B:

$$v = \frac{E}{B}. \tag{19.1}$$

En el segundo experimento se desconecta el campo magnético y sólo se mide la deflexión PP', debida al campo eléctrico. Como la fuerza es eE, la aceleración vertical es eE/m. El tiempo durante el cual actúa el campo eléctrico es $t = L/v$. Pasado este tiempo, la componente vertical de la velocidad es $w = (eE/m)t$ y el desplazamiento vertical simultáneo es $s = (eE/m)t^2/2$. El valor de s puede calcularse a partir del desplazamiento PP' y la longitud L'. Utilizando el valor para t, tenemos $e/m = 2sv^2/EL^2$, y usando el valor de la ecuación (19.1) para v,

$$\frac{e}{m} = \frac{2sE}{B^2L^2}. \tag{19.2}$$

El experimento permite establecer el valor de e/m para las partículas. El valor moderno de esta razón es

$$\frac{e}{m} = 1{,}758804 \times 10^{11}\ \text{C/kg}.$$

Por la dirección de la desviación es claro que e es negativa.

Experimentos anteriores sobre electrólisis habían establecido la relación de la carga a la masa del átomo de hidrógeno, el átomo más liviano. El valor moderno es

$$\left(\frac{e}{m}\right)_{\text{H}} = 9{,}57354 \times 10^{7}\ \text{C/kg}.$$

La razón e/m para las partículas catódicas era aproximadamente 1837 veces mayor que la del hidrógeno. En aquel entonces no se sabía si la diferencia se debía a diferencias de masa, de carga o de ambas. En 1913, R. A. Millikan midió directamente la carga de un electrón en el experimento de las «gotitas de aceite». El valor moderno es

$$e = 1{,}6021892 \times 10^{-19}\ \text{C}.$$

Combinando con este valor el valor de e/m, obtenemos para el electrón una masa de

$$m = 9{,}109534 \times 10^{-31}\ \text{kg}.$$

A partir del peso atómico del hidrógeno y el valor del número de Avogadro calculado según la teoría cinética, se pudo estimar la masa promedio del átomo de hidrógeno. Su valor moderno es

$$m_{\text{H}} = 1{,}6737 \times 10^{-27}\ \text{kg}.$$

Finalmente, se estableció con claridad que la carga del ion de hidrógeno era igual y opuesta a la del electrón, mientras que la masa del electrón era mucho más pequeña, 1837,151 veces menor que la masa del átomo de hidrógeno. Al tener menor masa, el electrón era una partícula más elemental que el átomo. Los átomos presumiblemente estaban compuestos de electrones negativos y materia cargada positivamente, pero mucho más masiva. A partir de los trabajos de Thomson fue posible imaginar cómo los átomos podían estar constituidos con tales materiales.

19.5 RAYOS POSITIVOS E ISOTOPOS

Otro resultado importante del estudio de la conducción eléctrica en los gases fue el descubrimiento de los rayos positivos, rayos canales, por Goldstein en 1886. El dispositivo se muestra en la figura 19.2.

El cátodo C tiene un agujero, un canal que lo atraviesa. Además de la descarga conocida entre A y C, del canal emerge un rayo luminoso hacia la izquierda del cátodo. Este rayo está cargado positivamente y, por supuesto, se denomina rayo positivo. El estudio sistemático de los rayos positivos se retrasó bastante, pero pronto se estableció que sus características dependían del gas residual del tubo. En contraste, los rayos catódicos no dependían del gas residual.

Thomson trabajaba en la medición de la relación e/m para los rayos positivos por el mismo método general utilizado por él para los electrones cuando, en 1913, descubrió que el neón estaba formado por dos tipos diferentes de átomos, uno de masa 20 y otro de masa 22. Estos átomos diferentes del mismo elemento se denominan *isótopos*, que significa «mismo lugar» (con referencia a la tabla periódica). Desde el descubrimiento de que un elemento puede contener átomos de masas diferentes, se determinó la constitución isotópica de todos los elementos. Además, como es bien conocido, en los últimos años se han sintetizado muchos isótopos artificiales mediante la técnica de alta energía de la física.

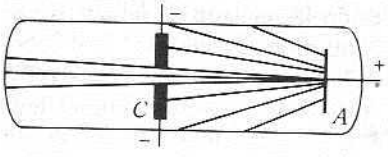


Fig. 19.2 Tubo simple de rayos positivos.

Químicamente, los isótopos de un mismo elemento son casi indistinguibles, ya que su configuración electrónica externa es la misma. Las propiedades físicas difieren un poco debido a su diferencia de masa. Las diferencias son más pronunciadas en los elementos más ligeros, pues la diferencia relativa de masa es mayor. Las diferencias en las propiedades de los isótopos son más marcadas en el tubo de rayos positivos, donde puede ajustarse la intensidad de los campos eléctrico y magnético aplicados para dispersar los rayos que tengan diferentes valores de e/m en un patrón parecido a un espectro que se denomina espectro de masas. El espectrómetro de masas moderno es un descendiente del aparato de Thomson para medir la razón e/m.

19.6 RADIACTIVIDAD

En 1896, poco después del descubrimiento de los rayos X, H. Becquerel quiso investigar si las sustancias fluorescentes emitían rayos X. Encontró que una sal de uranio fluorescente emitía una radiación penetrante que no estaba relacionada con la fluorescencia de la sal. La radiación podía pasar a través de varias láminas del papel negro utilizado para proteger las placas fotográficas y a través de láminas metálicas delgadas. Esta radiación se diferenciaba de la de los rayos X en que podía descomponerse en tres componentes, rayos α, β y γ, que se manifestaban al aplicar un campo magnético fuerte. La razón e/m para los rayos β es igual a la del electrón, los rayos γ no son desviados por el campo y los rayos α son de carga positiva, y su razón e/m es la mitad de la correspondiente al hidrógeno. Los rayos β son un haz de electrones, los rayos α son un haz de núcleos de helio y los rayos γ son rayos luminosos de una longitud de onda extremadamente corta. En los años siguientes se dedicó mucho esfuerzo al estudio de la radiactividad. Uno de los logros notables fue el descubrimiento, por Pierre y Marie Curie, de dos nuevos elementos, el polonio y el radio.

Lo sorprendente de la radiactividad es que a la razón de emisión de los rayos no la afectan ni las variaciones más drásticas de las condiciones externas, como pueden ser el medio químico, la temperatura, la presión y los campos eléctricos o magnéticos. Los rayos son emitidos por el núcleo y su independencia de las variables externas muestra que el estado del núcleo es independiente de estas variables. Por otra parte, las energías de los rayos emitidos son del orden de un millón de electrón-volts (1 eV $\approx$ 96 kJ). Esta energía es mucho mayor que la asociada a cualquier transformación química.

La ley que rige la razón de la desintegración radiactiva de un núcleo se describirá en la sección 32.4.1.

19.7 DISPERSION DE LOS RAYOS ALFA

En 1908, Thomson propuso un modelo para el átomo: la carga positiva estaba uniformemente dispersa en una esfera de radio definido, para lograr la neutralidad eléctrica, los electrones estaban incluidos en la esfera. Para mantener la estabilidad de acuerdo con la teoría clásica, los electrones debían estar en reposo. Este requisito se satisfacía si se concebía al átomo de hidrógeno como una esfera con un electrón en su centro. Este modelo no se ajustaba a los datos obtenidos mediante la dispersión de rayos α por láminas metálicas delgadas.

En 1909, Geiger y Marsden descubrieron que si un haz de partículas alfa se dirigía hacia una hoja delgada de oro, algunas de éstas eran rechazadas hacia su punto de origen. En la figura 19.3 aparece el esquema del experimento. La mayoría de las partículas α

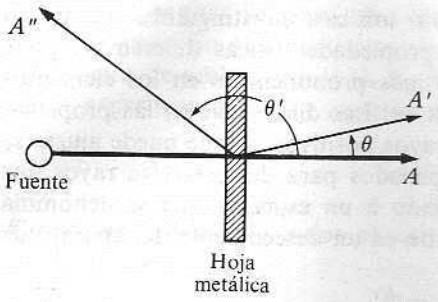


Fig. 19.3 Experimento de dispersión de rayos alfa.

pasan a través de la lámina y pueden detectarse en A. Algunas se dispersan formando pequeños ángulos θ y se detectan en A'. Sorprendentemente, un buen número se dispersa formando ángulos grandes, tales como θ', y pueden detectarse en A''.

La dispersión es consecuencia de la repulsión entre la carga positiva de las partículas α y la carga positiva de los átomos de la hoja metálica. Si, de acuerdo con el modelo atómico de Thomson, la carga positiva de los átomos estuviera distribuida uniformemente, la dispersión sería el resultado de deflexiones progresivas a medida que la partícula avanza a través de la hoja. El ángulo de dispersión sería muy pequeño. Rutherford concluyó que la dispersión en ángulos grandes se debía a una gran aproximación de la partícula α a un centro cargado positivamente con el consiguiente rebote; un caso de dispersión sencilla. Mediante cálculos, mostró que para ser dispersada en un ángulo grande en un solo acontecimiento, la partícula α debería aproximarse a la parte positiva del átomo dispersante a distancias muy pequeñas, del orden de los 10^{-14} m. Se sabía entonces que el tamaño de los átomos era de unos 10^{-10} m. Como la masa del átomo está asociada a la parte del átomo con carga positiva, los cálculos de Rutherford implicaban que la carga positiva y la masa del átomo estaban concentradas en un espacio mucho más pequeño que el ocupado por el átomo como un todo.

El modelo nuclear del átomo propuesto por Rutherford suponía que el átomo era una esfera de carga negativa con poca masa, pero con un minúsculo centro o núcleo en el que se concentraban la masa y la carga positiva. Utilizando el modelo nuclear, Rutherford calculó la distribución angular de las partículas α dispersadas. Experimentos posteriores de Geiger y Marsden confirmaron en todos sus detalles la distribución predicha.

El modelo de Rutherford tuvo sus dificultades. La esfera, uniformemente llena de carga negativa, era incompatible con el concepto del electrón como partícula, que debería estar localizado en el espacio. Sin embargo, no es posible concebir una partícula discreta positiva y una partícula discreta negativa localizadas a cierta distancia entre sí y que se mantengan en reposo. Teniendo cargas opuestas, se atraerán mutuamente. El electrón caerá en el núcleo. El modelo de Thomson no tenía este tipo de inestabilidad. Suponer que el electrón giraba en una órbita, para lograr la estabilidad de un satélite en torno a un planeta, no ayudaba. La fuerza eléctrica de atracción podía estar equilibrada con la fuerza centrífuga, pero se plantea una objeción fundamental. Un electrón en una órbita está sujeto a una aceleración continua hacia el centro, ya que de otra forma no podría ser estable. La teoría electromagnética clásica, confirmada por el descubrimiento de las ondas de radio por Hertz, exigía que una carga eléctrica acelerada emitiese radiación. La consecuente pérdida de energía haría caer al electrón en el núcleo describiendo un movimiento espiral. La dificultad parecía insuperable. No obstante, en menos de dos años, Niels Bohr encontró una salida. Para apreciar la contribución de Bohr debemos regresar a 1900 y seguir el curso de otra serie de descubrimientos.

19.8 RADIACION Y MATERIA

Hacia 1900, el éxito de la teoría electromagnética de Maxwell había establecido firmemente la naturaleza ondulatoria de la luz. Un enigma que persistía era la distribución de las longitudes de onda en una cavidad o cuerpo negro. La distribución observada eludía la explicación a partir de principios aceptados. En 1900, Max Planck calculó la distribución, dentro del margen de los errores experimentales, mediante un método completamente misterioso. Finalmente, el trabajo de Planck resultó ser la clave para resolver completamente el problema de la estructura atómica, aunque a primera vista parece no tener mucha relación con el problema.

Un cuerpo negro perfecto es aquel que absorbe toda la radiación, luz, que cae sobre él. Experimentalmente, el cuerpo negro que más se aproxima al ideal, es un diminuto agujero en un objeto hueco. La radiación que incide sobre el agujerito penetra en la cavidad y es atrapada (absorbida) por ésta. Supongamos que la radiación en la cavidad logra el equilibrio térmico con las paredes a la temperatura T. Como en la radiación hay energía, en la cavidad existirá cierta densidad de energía, $u = U/V$, donde U es la energía, V el volumen y u la densidad de energía. Según la teoría electromagnética, la presión ejercida por la radiación es $p = \frac{1}{3}u$, y los experimentos demuestran que la densidad de energía es independiente del volumen, esto es, $u = u(T)$. La relación entre u y T se obtiene a partir de la ecuación de estado termodinámica [Ec. (10.31)]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$$

Como $U = u(T)V$, $(\partial U/\partial V)_T = u(T)$. Así mismo, $p = u(T)/3$, de modo que $(\partial p/\partial T)_V = 1/3(du/dT)$. La ecuación de estado se transforma en $du/dT = 4u/T$. La integración nos lleva a

$$u = \alpha T^4, \tag{19.3}$$

donde la constante $\alpha = 7{,}5657 \times 10^{-16}$ J/m^3 K^4. La razón de emisión de energía de una cavidad por unidad de área de abertura es proporcional a la densidad de energía en el interior; esta razón es la potencia emisiva total, e_t; en consecuencia,

$$e_t = \tfrac{1}{4}cu = \sigma T^4, \tag{19.4}$$

donde la constante de Stefan-Boltzmann $\sigma = \frac{1}{4}c\alpha = 5{,}6703 \times 10^{-8}$ J/m^2 s K^4. La ecuación (19.4) es la ley de Stefan-Boltzmann que, entre otras cosas, se utiliza para establecer la escala de temperatura absoluta a temperaturas muy altas.

Hasta aquí todo está claro, podemos conservar nuestra confianza en la segunda ley de la termodinámica. La dificultad es ésta: la energía en la cavidad es la suma de las energías de ondas luminosas de muchas longitudes de onda diferentes. Sea $u_\lambda d\lambda$ la contribución a la densidad de energía de las ondas luminosas con longitudes de onda en el intervalo de λ a $\lambda + d\lambda$. La densidad total de energía u será

$$u = \int_0^\infty u_\lambda \, d\lambda, \tag{19.5}$$

donde sumamos las contribuciones de todas las longitudes de onda, desde cero hasta infinito. Es bastante fácil medir la función de distribución u_λ indicada en la figura 19.4. Se

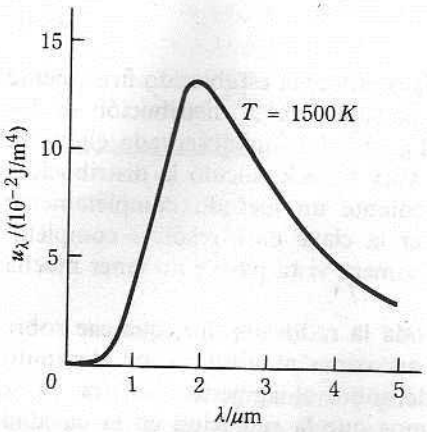


Fig. 19.4 Distribución espectral de la radiación de cuerpo negro.

ha demostrado experimentalmente que la longitud de onda en el máximo de esta distribución espectral es inversamente proporcional a la temperatura:

$$\lambda_m T = 2{,}8979 \times 10^{-3}\ \mathrm{m\ K}.$$

Esta es la ley del desplazamiento de Wien. Los principios clásicos fallaron cuando trataron de explicar la forma de la curva de la figura 19.4 y fallaron también para predecir la ley del desplazamiento de Wien. La aplicación de la ley clásica de la equipartición de la energía entre los diferentes grados de libertad, de Rayleigh y Jeans, era satisfactoria para longitudes de onda largas, pero fallaba en el ultravioleta para longitudes de onda cortas («la catástrofe ultravioleta»).

El tratamiento de Rayleigh-Jeans asignaba el valor clásico kT a la energía promedio de cada modo de oscilación en la cavidad; $\frac{1}{2}kT$ para la energía cinética y $\frac{1}{2}kT$ para la energía potencial. El número de modos de oscilación dn en el intervalo de longitudes de onda desde λ hasta $\lambda + d\lambda$ por unidad de volumen en la cavidad es† $dn = 8\pi d\lambda/\lambda^4$. La densidad de energía en el mismo intervalo de longitudes de onda es $u_\lambda d\lambda$ y es igual al número de modos de oscilación multiplicado por kT. En consecuencia, $u_\lambda d\lambda = 8\pi kT\, d\lambda/\lambda^4$, así que

$$u_\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}, \tag{19.6}$$

que es la fórmula de Rayleigh-Jeans. Esta predice una densidad de energía infinita cuando $\lambda \to 0$ y, por tanto, un valor infinito para la densidad de energía en la cavidad, un absurdo.

Si un modo de oscilación puede poseer una cantidad arbitraria de energía desde cero hasta infinito, no hay razón para que la fórmula de Rayleigh-Jeans sea incorrecta. Supongamos, para simplificar, que un oscilador no puede tener una cantidad arbitraria cualquiera de energía, sino un múltiplo entero de cierta unidad de energía ϵ. Entonces, la distribución de un conjunto de estos osciladores es discreta y puede representarse por

Energía	0	ϵ	2ϵ	3ϵ	4ϵ	...
Número	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4	...

† La deducción de esta fórmula está fuera del propósito de este libro.

Supongamos, además, que la distribución cumple la ley de Boltzmann: $n_i = n_0 e^{-\epsilon_i/kT}$. A partir de estas ideas calculamos el número total de partículas N y la energía total:

$$N = \sum_i n_i = n_0 + n_0 e^{-\epsilon/kT} + n_0 e^{-2\epsilon/kT} + n_0 e^{-3\epsilon/kT} + \cdots.$$

Si hacemos $x = e^{-\epsilon/kT}$, esta expresión se transforma en

$$N = n_0(1 + x + x^2 + x^3 + \cdots),$$

que es la expansión en serie de $1/(1 - x)$, por lo que tenemos

$$N = \frac{n_0}{1 - x}. \tag{19.7}$$

La energía promedio $\langle U \rangle$ está dada por

$$\begin{aligned} N\langle U \rangle &= n_0(0) + n_1\epsilon + n_2(2\epsilon) + n_3(3\epsilon) + \cdots \\ &= n_0\epsilon(x + 2x^2 + 3x^3 + \cdots) = n_0\epsilon x(1 + 2x + 3x^2 + \cdots). \end{aligned}$$

Pero $(1 + 2x + 3x^2 + \cdots) = d(1 + x + x^2 + x^3 + \cdots)/dx = d[1/(1 - x)]/dx = 1/(1 - x)^2$, así que

$$N\langle U \rangle = \frac{n_0\epsilon x}{(1 - x)^2}.$$

Reemplazando los valores de N y x, tenemos

$$\langle U \rangle = \frac{\epsilon e^{-\epsilon/kT}}{1 - e^{-\epsilon/kT}} = \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1}. \tag{19.8}$$

Si usamos el valor dado por la ecuación (19.8) como la energía promedio de un modo de vibración, entonces para calcular la distribución espectral debemos multiplicar por el número de modos en el intervalo de longitudes de onda, para u_λ, tenemos

$$\mu_\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4}\left(\frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1}\right). \tag{19.9}$$

Ahora bien, si ϵ es una constante en la ecuación (19.9), hemos avanzado poco con relación a Rayleigh y Jeans.

El paso extraordinario lo dio Planck al hacer ϵ inversamente proporcional a la longitud de onda, al observar que de la ecuación resultante podía deducirse la ley del desplazamiento de Wien. Como la frecuencia multiplicada por la longitud de onda es la velocidad, tenemos $1/\lambda = \nu/c$, donde ν es la frecuencia y c la velocidad. Hacer ϵ proporcional a $1/\lambda$ equivale a hacerla proporcional a la frecuencia:

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \tag{19.10}$$

donde la constante de Planck $h = 6{,}626176 \times 10^{-34}$ J s. Reemplazando en la ecuación (19.9) el valor de ϵ dado por la ecuación (19.10), la función de distribución es

$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \tag{19.11}$$

Escogiendo adecuadamente el valor de la constante h, Planck encontró que la ecuación (19.11) concuerda con la distribución medida dentro de los límites de error experimental. Para encontrar el máximo, hacemos $du_\lambda/d\lambda = 0$. La ley del desplazamiento de Wien se obtiene en la forma

$$\lambda_m T = \frac{hc}{4{,}965k}. \tag{19.12}$$

El valor de ϵ es el salto de energía que separa las energías de los diferentes grupos de osciladores. Este salto, según el concepto clásico, debía ser igual a cero para obtener una distribución continua de energía. La suposición de Planck, $\epsilon = h\nu$, exigía que el salto fuera finito, tendiendo al valor clásico de cero sólo para longitudes de onda infinitamente largas.

Lo peor del asunto es que no encuadra dentro de la lógica de la física clásica y tiene implicaciones de gran trascendencia. Si la radiación en una cavidad puede poseer energía únicamente en múltiplos de cierta unidad $h\nu$, ésta puede intercambiar energía con los osciladores en las paredes de la cavidad únicamente en múltiplos de esa unidad. Por tanto, el intercambio de energía debe ser también discontinuo. La energía puede intercambiarse únicamente en pequeñas concentraciones o paquetes llamados *cuantos*. El cuanto de energía para un oscilador es $h\nu$.

La naturaleza de la luz ya no parecía tan simple. La luz era un movimiento ondulatorio, pero con los trabajos de Planck adquirió un aspecto corpuscular. La onda luminosa contiene energía en unidades discretas elementales, cuantos.

19.9 EFECTO FOTOELECTRICO

Como era de suponer, el descubrimiento de Planck atrajo muy poco interés y no suscitó controversia alguna. La actitud que imperaba parecía ser, «si no prestamos atención al asunto, se olvidará». Tal vez se hubiera olvidado de no ser por la interpretación de Einstein del efecto fotoeléctrico, que fue otra espina para la física clásica.

Si un haz de luz incide en el vacío sobre una placa metálica pulida en el vacío, ésta emite electrones. Este efecto, descubierto en 1887 por Hertz, se había investigado profundamente, pero la física clásica chocaba con dos aspectos del fenómeno fotoeléctrico.

1. El que se emitan o no electrones por la placa, sólo depende de la frecuencia de la luz y no de la intensidad del haz. El número de electrones emitidos es proporcional a la intensidad del haz.
2. No existe un intervalo de tiempo entre el instante de la incidencia del haz sobre la placa y la emisión de electrones.

Un electrón en un metal está ligado por una energía potencial ω que debe suministrarse al electrón para sacarlo del metal. Además, si el electrón fuera del metal posee una energía cinética, entonces la energía total del electrón será

$$E_t = \tfrac{1}{2}mv^2 + \omega. \tag{19.13}$$

El electrón adquiere esta energía, presumiblemente, del haz de luz. Según el concepto clásico, la energía del haz de luz depende de su intensidad y debería ser absorbida continuamente por la placa metálica. Puede demostrarse que para intensidades débiles y valores razonables de ω, después de acabarse la iluminación se requerirá un largo periodo de tiempo, días y hasta años, para que el electrón acumule suficiente energía y pueda saltar fuera del metal. Después de este intervalo de tiempo, muchos electrones tendrían la energía suficiente para escapar y se establecería una corriente estacionaria. Aumentando la intensidad podría acortarse el intervalo de tiempo. No se observa, sin embargo, intervalo de tiempo alguno. La proporcionalidad entre la corriente y la intensidad es razonable desde el punto de vista clásico, pero no puede explicarse la ausencia del intervalo de tiempo.

En 1905, Albert Einstein trató el problema de una manera diferente. Desde el punto de vista clásico, la energía del haz de luz es absorbida continuamente por la placa metálica y se divide entre todos los electrones de la placa, cada electrón recibe sólo una pequeña parte de la energía total. Supongamos que la energía del haz de luz está concentrada en forma de cuantos de Planck de energía $h\nu$. Supongamos, además, que la energía total de un cuanto ha de ser aceptada por un solo electrón y no puede dividirse entre todos los electrones presentes. La energía del electrón luego de recibir el cuanto debe ser $h\nu$, y debe ser la energía total después de la emisión [Ec. (19.13)]. En consecuencia,

$$h\nu = \tfrac{1}{2}mv^2 + \omega. \tag{19.14}$$

La ecuación (19.14) es la ecuación de Einstein para el efecto fotoeléctrico. Según esta ecuación, es claro que por debajo de cierta frecuencia crítica, ν_0, dada por $h\nu_0 = \omega$, el electrón no puede adquirir del cuanto la energía suficiente para escapar del metal. Esto explica la frecuencia de «corte» ν_0 que se observa. Una mayor intensidad luminosa sólo significa que una mayor cantidad de cuantos son absorbidos por unidad de tiempo y se emiten más electrones. La energía de los electrones emitidos es completamente independiente de la intensidad.

Cuando se utiliza el mismo valor de h obtenido por Planck en el tratamiento de la radiación de un cuerpo negro, la ecuación de Einstein proporciona una explicación completamente satisfactoria del efecto fotoeléctrico. Satisfactoria sí, pero muy desconcertante. Einstein hablaba de fotones, corpúsculos de luz, cada uno portador de una energía $h\nu$. Parecía que la idea de Planck iba ganando terreno, una angustiosa sucesión de hechos.

19.10 MODELO ATOMICO DE BOHR

Durante el siglo XIX, la espectroscopia fue una materia de estudio muy popular. Se catalogó y midió con gran precisión gran número de longitudes de onda de líneas. Mediante fórmulas empíricas se correlacionaron las regularidades en el espaciamiento observado entre las líneas. Entre estas fórmulas, una de las más famosas es la dada por Balmer en 1885. Balmer encontró que las longitudes de onda de nueve líneas en los espectros visible y ultravioleta próximo del hidrógeno, podían expresarse mediante la fórmula

$$\frac{\lambda}{10^{-10}\ \mathrm{m}} = 3645{,}6\left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2}\right), \tag{19.15}$$

donde n tenía los valores enteros, 3, 4, 5, ..., 11. Por la ecuación (19.15), cada valor entero de n corresponde a una longitud de onda. Las longitudes de onda así calculadas concordaban

excelentemente con los valores medidos. Más tarde, Ritz propuso una fórmula más general que, para el hidrógeno, toma la forma

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{19.16}$$

donde tanto k como n son enteros y R_{H} es la constante de Rydberg para el hidrógeno. El número de onda $\tilde{\nu}$ es el recíproco de la longitud de onda. Cuando $k = 2$, la fórmula de Rydberg se reduce a la fórmula de Balmer. La fórmula de Rydberg es mucho más precisa y representa, con pocas modificaciones, las longitudes de onda de los espectros de diferentes átomos. Debido a la exactitud de la fórmula y a la precisión con que pueden medirse las longitudes de onda, la constante de Rydberg se conocía con gran exactitud. Hoy día se conoce con un error menor que una parte en diez millones. El valor moderno es $R_{\mathrm{H}} = 10\,967\,758{,}5 \pm 0{,}8\ \mathrm{m}^{-1}$.

El espectro emitido por un átomo está posiblemente relacionado con la estructura del átomo. Hasta 1913, los intentos de relacionar el espectro con modelos particulares del átomo fueron infructuosos. En 1913 se sabía que el átomo tenía un núcleo cargado positivamente, pero según la teoría electromagnética clásica, el modelo nuclear de Rutherford era inestable. Este nudo gordiano fue cortado por Niels Bohr en 1913.

Según el modelo de Bohr, el átomo de hidrógeno está compuesto de un núcleo central con una carga $+e$ y un electrón de carga $-e$, que gira en torno al núcleo con una velocidad v en una órbita de radio r (Fig. 19.5). Para garantizar la estabilidad mecánica, la fuerza eléctrica de atracción $-e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$ debe ser igual a la fuerza centrífuga mv^2/r:

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{mv^2}{r} = 0,$$

o bien

$$mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \tag{19.17}$$

La energía total E es la suma de la energía cinética $mv^2/2$ y la energía potencial $-e^2/4\pi\epsilon_0 r$:

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Con la ecuación (19.17), tenemos

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \tag{19.18}$$

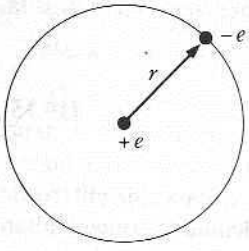


Figura 19.5

Según el concepto clásico, como el electrón se acelera, este sistema debería emitir radiación. Para evitar esta dificultad, Bohr rompió completamente con la tradición. Dio por hecho que (1) el electrón puede moverse en torno al núcleo sólo en ciertas órbitas y no en otras (clásicamente ninguna órbita tiene preferencia sobre las demás); (2) estas órbitas permitidas corresponden a estados estacionarios definidos del átomo y en tales estados, el átomo es estable y, por consiguiente, no emite radiación (Bohr eludió la dificultad clásica *suponiendo* simplemente que eso no era una dificultad en estas circunstancias especiales†), y (3) en la transición de un electrón de una órbita estable a otra se emitía o absorbía radiación, la frecuencia de la cual estaría dada por

$$h\nu = \Delta E,$$

donde ΔE es la diferencia de energía entre los dos estados estacionarios y h la constante de Planck. (La inclusión de la constante de Planck en esta fórmula la alejaba del planteamiento clásico.)

Existía todavía el problema de escoger entre todas las órbitas posibles. La condición de Bohr es que el momento angular mvr debe ser un múltiplo entero de $\hbar = h/2\pi$:

$$mvr = n\hbar, \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{19.19}$$

Esta condición es, en cierto sentido, equivalente a la condición de Planck para un oscilador.

Resolviendo las ecuaciones (19.17) y (19.19) para v y r, tenemos

$$v = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n\hbar} \qquad \text{y} \qquad r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2\hbar^2}{me^2}.$$

Si $n = 1$, entonces $r = a_0$, el radio de la primera órbita de Bohr;

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0{,}529177 \times 10^{-10}\ \text{m} = 52{,}9177\ \text{pm}, \tag{19.20}$$

luego

$$r = n^2 a_0. \tag{19.21}$$

Reemplazando este valor de r en la ecuación (19.18), la energía total es

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}\left(\frac{1}{n^2}\right), \tag{19.22}$$

donde el subíndice de E indica que la energía depende del entero n. La ecuación (19.22) expresa completamente la energía en función de las constantes fundamentales, e, h, m y el entero n. Consideremos dos estados estacionarios, uno descrito por el entero n y otro por el entero k. La diferencia de energía entre los dos estados es

$$\Delta E_{nk} = E_n - E_k = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right).$$

† No es recomendable el método de Bohr para resolver los problemas *estándar* de fisicoquímica.

Por la tercera suposición de Bohr, esta diferencia debería ser igual a $h\nu$:

$$h\nu = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right).$$

Si reemplazamos ν por $\nu = c/\lambda = c\tilde{\nu}$, esta ecuación se transforma en

$$\tilde{\nu} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 hc}\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{19.23}$$

que es la fórmula de Rydberg. El argumento de Bohr suministra el valor para la constante de Rydberg:

$$R_H = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 hc}. \tag{19.24}$$

Los cálculos del valor de R_H, realizados por Bohr a partir de la ecuación (19.24), concordaron con los valores empíricos, dentro de los límites impuestos por la incertidumbre en el conocimiento de las constantes.

Bohr había calculado la constante experimental conocida con mayor exactitud en física por un método que, aun siendo magnánimo, era un ultraje. La naturaleza corpuscular de la luz no se podía ignorar por más tiempo. Ningún evangelista consiguió en tan poco tiempo tantos adeptos como Bohr.

La relación entre materia y radiación comenzó a establecerse firmemente. En la década que siguió al descubrimiento de Bohr, lo que hoy se llama la teoría cuántica, o «vieja teoría cuántica», fue pródiga en resultados. La interpretación sistemática de los datos de los espectros en los catálogos avanzó a pasos agigantados. Se introdujo y fue útil el modelo atómico de Bohr-Sommerfeld, que utilizaba órbitas circulares y elípticas. La tabla periódica teórica, construida por Bohr a partir de estudios de los espectros, concordó con la de los químicos. Había una pequeña diferencia: según Bohr, el elemento 72, que los químicos habían buscado entre las tierras raras, no era una tierra rara sino un miembro de la cuarta familia, con el titanio y el circonio. Poco tiempo después, von Hevesy, observando el espectro del circonio, encontró que muchas de las líneas debían adscribirse al elemento 72. En consecuencia, el circonio era una mezcla de circonio y del elemento 72. El nuevo elemento se denominó hafnio, según el nombre antiguo de Copenhague, y en honor de Bohr, que era danés. El descubrimiento del hafnio terminó con una serie de controversias respecto al peso atómico del circonio, las muestras usadas por diferentes investigadores contenían cantidades distintas de hafnio y, en consecuencia, las discrepancias eran bastante grandes.

La teoría atómica de Bohr destruyó los últimos vestigios de resistencia al concepto cuántico. No obstante, las propiedades ondulatorias de la luz aún perduraban. La naturaleza de la luz tomó un aspecto dual. Esta dualidad en la naturaleza de la luz es aceptada hoy, aunque en un comienzo fue una píldora amarga para algunos.

19.11 LAS PARTICULAS Y LOUIS DE BROGLIE

En 1924, Louis de Broglie manifestó con fundamentos teóricos que las partículas deberían tener una longitud de onda asociada a ellas. La fórmula de De Broglie para la longitud de onda es

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \tag{19.25}$$

donde $p = mv$ es el momento lineal de la partícula. No podemos reproducir aquí los argumentos de De Broglie, pues requieren algunos conocimientos de teoría electromagnética y de la teoría de la relatividad. No obstante, si una partícula tiene una longitud de onda, este hecho debe resistir una demostración experimental.

Las pruebas experimentales fueron realizadas por Davisson y Germer en 1927. Un haz de luz reflejado por una rejilla produce un patrón de difracción. La difracción es un fenómeno exclusivo del movimiento ondulatorio. Davisson y Germer dirigieron un haz de electrones contra un cristal de níquel. Las hileras de átomos de níquel actuaban como pauta. Se midió la intensidad del haz difractado como una función del ángulo de difracción. Encontraron máximos de la intensidad para valores especiales del ángulo de difracción. A partir de estos valores del ángulo de difracción y de las fórmulas de difracción usuales, se calculó la longitud de onda de los electrones. Estos valores concordaron con los previstos por la fórmula de De Broglie para electrones con velocidad experimental.

La confirmación de la predicción de De Broglie afirmó la dualidad en la naturaleza de las partículas fundamentales. Una partícula no es sólo una partícula, también tiene en su naturaleza un aspecto ondulatorio. Esta idea permitió el rápido desarrollo de la mecánica ondulatoria, o mecánica cuántica, por Heisenberg y Schrödinger. Todas las ideas modernas sobre la estructura atómica y molecular están basadas en la mecánica ondulatoria.

Los dos conceptos distintos, onda o partícula, del siglo XIX están ahora unidos inseparablemente. La mecánica ondulatoria, tan esencial para nuestras ideas de hoy, sería una contradicción en los términos del siglo XIX. La pregunta de si un electrón o un fotón es onda o partícula, ha perdido totalmente su significado. Podemos decir con precisión en qué circunstancias es conveniente tratar al electrón como una partícula clásica o al fotón como una onda clásica. Nosotros sabemos cuándo debemos considerar los aspectos ondulatorios de las partículas clásicas y los aspectos corpusculares de las ondas clásicas. Cualquier clasificación definitiva en partículas u ondas sería artificial. Tanto las partículas como las ondas tienen una naturaleza más general que la indicada por sus nombres. Utilizamos las denominaciones tradicionales teniendo muy en cuenta el carácter más general de las entidades en cuestión.

En 1925, Werner Heisenberg y, en 1926, Erwin Schrödinger formularon independientemente la ley que rige el movimiento de una partícula. Aquí nos centraremos en el análisis realizado por Schrödinger.

*19.12 ECUACION CLASICA DE LA ONDA

La ley clásica que gobierna el movimiento ondulatorio es la ecuación de la onda

$$\frac{\partial^2 D}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 D}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 D}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 D}{\partial t^2}, \tag{19.26}$$

donde x, y, z son las coordenadas, t el tiempo, v la velocidad de propagación y D el desplazamiento de la onda. Si v no depende del tiempo, entonces el desplazamiento es el producto de una función sólo de las coordenadas, $\psi(x, y, z)$, y una función periódica del tiempo $e^{i2\pi\nu t}$, donde ν es la frecuencia de la onda e $i = \sqrt{-1}$. Entonces,

$$D = \psi(x, y, z)e^{i2\pi\nu t}, \tag{19.27}$$

lo cual significa que si elegimos una posición x, y, z y observamos el valor de D, entonces para cualquier tiempo arbitrario $t = 0$, $e^{i2\pi\nu 0} = 1$ y $D = \psi$. En un momento posterior,

$$t = 0 + 1/\nu, \qquad e^{i2\pi\nu/\nu} = e^{i2\pi} = 1\dagger$$

y el desplazamiento $D = \psi$, tiene el mismo valor que para $t = 0$. Así, el valor de D en cualquier punto varía con un periodo, $t_0 = 1/\nu$. Por el teorema del valor medio, podemos calcular el promedio del desplazamiento D en un intervalo de tiempo t_0:

$$\langle D \rangle = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} D \, dt = \frac{1}{t_0} \psi(x, y, z) \int_0^{t_0} e^{i2\pi\nu t} \, dt.$$

El cálculo de la integral da $\langle D \rangle = 0$. Este es un resultado físicamente obvio, ya que en un periodo completo D es positivo para la mitad del tiempo y negativo para la otra mitad, el valor de la suma es cero. Para evitar esta dificultad, calculamos el promedio del cuadrado de los valores absolutos de la función:

$$\langle |D|^2 \rangle = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} |D|^2 \, dt.$$

Como D puede ser una función compleja, calculamos $|D|^2$ usando la fórmula $|D|^2 = D^*D$, donde D^* es el conjugado complejo de D obtenido al reemplazar i por $-i$ en la función. Entonces,

$$|D|^2 = \psi^*\psi e^{i2\pi\nu t} e^{-i2\pi\nu t} = \psi^*\psi.$$

Llevando este valor a la integral, tenemos

$$\langle |D|^2 \rangle = \psi^*\psi \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} dt = \psi^*\psi = |\psi|^2. \tag{19.28}$$

Según la ecuación (19.28), el *promedio temporal* del cuadrado del valor absoluto del desplazamiento es igual al cuadrado del valor absoluto de la parte de ψ dependiente del espacio. La función ψ se denomina *amplitud* de la onda.

Usando el valor de D dado por la ecuación (19.27), podemos obtener las segundas derivadas y reemplazarlas en la ecuación de onda [Ec. (19.26)]. Después de dividir por $e^{i2\pi\nu t}$, el resultado es

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2\nu^2\psi}{v^2} = 0. \tag{19.29}$$

En la ecuación (19.29) aparecen únicamente las coordenadas espaciales; esta ecuación gobierna la dependencia espacial de la amplitud ψ. Luego de resolver esta ecuación diferencial para ψ, puede establecerse el valor de ψ^* inmediatamente. Multiplicando ψ por ψ^*, según la ecuación (19.28), obtenemos un valor para el promedio temporal del cuadrado del valor absoluto del desplazamiento. Este promedio temporal es el que nos interesa al analizar estados estacionarios.

† Recuérdese que $e^{ix} = \cos x + i \operatorname{sen} x$. Por tanto, e^{ix} tiene un periodo de 2π.

*19.13 ECUACION DE SCHRÖDINGER

Podemos ahora desarrollar un argumento para la ecuación de Schrödinger†. Si, como dice De Broglie, las partículas tienen algunas propiedades ondulatorias, es muy posible que posean alguna propiedad análoga al desplazamiento de una onda clásica. Como en los sistemas atómicos no podemos seguir el movimiento detallado de una partícula en el tiempo, deberíamos concentrarnos quizás en el análogo del valor del promedio temporal del desplazamiento, que puede calcularse si se conoce la amplitud. La amplitud clásica ψ está regulada por la ecuación (19.29); esta ecuación puede transformarse en términos no clásicos mediante la ecuación de De Broglie, $\lambda = h/mv$. Pero, para cualquier onda, la frecuencia multiplicada por la longitud de onda es la velocidad, $\lambda\nu = v$. Combinando esto con la relación de De Broglie, tenemos $\nu/v = mv/h$. Usando esta relación en la ecuación (19.29), tenemos

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2}\psi = 0. \tag{19.30}$$

Por el momento consideraremos que ψ es un análogo de la amplitud clásica. Hasta ahora no tenemos significado alguno para ψ, pero, usando la ecuación (19.30), podemos expresar una variable mecánica familiar, la velocidad v en función de ψ y de sus derivadas. Supongamos que resolvemos algebraicamente la ecuación (19.30) para v y a continuación calculamos la energía cinética, $\frac{1}{2}mv^2$. Esto da

$$E_{\text{cin}}\psi = \frac{1}{2m}\left[-\hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} - \hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right], \tag{19.31}$$

donde hemos utilizado $\hbar = h/2\pi$. Si no fuera por la función ψ de la ecuación (19.31), podríamos intentar encontrar una similitud entre esta ecuación y la clásica

$$E_{\text{cin}} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \tag{19.32}$$

Ya que ψ nos incomoda, dejamos un espacio donde aparece en la ecuación (19.31), entonces

$$\mathbf{K} = \frac{1}{2m}\left[-\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \hbar^2\frac{\partial^2}{\partial y^2} - \hbar^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right], \tag{19.33}$$

donde $\mathbf{K}$ ha reemplazado a E_{cin}, pues el segundo término de la ecuación (19.33) es un *operador*. Este operador nos indica que realicemos la operación de tomar las segundas derivadas parciales de alguna función, multiplicarlas por $-\hbar^2/2m$ y sumarlas. Podemos observar una analogía entre la ecuación clásica (19.32) y la ecuación (19.33). En correspondencia con la E_{cin} clásica, en la mecánica cuántica existe un operador $\mathbf{K}$. En correspondencia con el momento lineal clásico p_x, existe un operador $\mathbf{p}_x$. El operador momento lineal es fácil de hallar usando p_x como ejemplo. Comparando las ecuaciones (19.32) y (19.33), se obtiene

$$\mathbf{p}_x^2 = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} = i^2\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right),$$

† Debe observarse que decimos «argumento para», no «prueba de» o «deducción de».

donde $i = \sqrt{-1}$. En consecuencia, los operadores que corresponden a los momentos lineales en las tres direcciones son

$$\mathbf{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \qquad \mathbf{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \qquad \mathbf{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \tag{19.34}$$

Todo esto es muy enigmático, pero demos un paso adelante. Mediante la ecuación (19.31) calculamos la energía total $E = E_{\text{cin}} + V$, donde V es la energía potencial y generalmente es una función de las coordenadas; tenemos entonces

$$E\psi = \frac{1}{2m}\left[-\hbar^2 \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \hbar^2 \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} - \hbar^2 \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right] + V(x, y, z)\psi, \tag{19.35}$$

que podría escribirse en forma de operador como

$$E\psi = \mathbf{K}\psi + \mathbf{V}\psi. \tag{19.36}$$

Cualquiera de las ecuaciones (19.35) o (19.36) es la ecuación de Schrödinger, que presenta alguna similitud con la ecuación clásica de la conservación de la energía

$$E = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}}. \tag{19.37}$$

En realidad, la ecuación de Schrödinger es el análogo mecánico-cuántico de esta ecuación clásica.

*19.14 INTERPRETACION DE ψ

Uno de los problemas de la ecuación (19.36) es que este tipo de ecuación diferencial parcial a menudo tiene soluciones complejas, es decir, soluciones con parte real y parte imaginaria. Las cantidades físicas que nosotros medimos son cantidades reales. Podemos convertir la ecuación en una que sólo contenga cantidades reales si multiplicamos ambos lados de la ecuación por el conjugado complejo de ψ. Así tenemos (E es una constante)

$$\psi^* E\psi = \psi^* \mathbf{K}\psi + \psi^* \mathbf{V}\psi.$$

Como $\psi^*\psi = |\psi|^2$, y $\mathbf{V}\psi = V(x, y, z)\psi$, esta ecuación puede expresarse como

$$E|\psi|^2 = \psi^* \mathbf{K}\psi + V(x, y, z)|\psi|^2. \tag{19.38}$$

Una vez deducida esta ecuación, que sólo contiene cantidades reales, desviemos nuestra atención por un momento.

Supongamos que deseamos calcular la energía potencial promedio de una partícula clásica (moviéndose en una dimensión) en el intervalo X. Entonces, si V es una función solamente de x, mediante el teorema del valor medio del cálculo,

$$\langle V \rangle = \frac{1}{X}\int_0^X V\, dx = \int_0^X V\left(\frac{1}{X}\right) dx,$$

donde dx/X es la probabilidad de encontrar la partícula entre x y $x + dx$, multiplicada por el valor de la energía potencial en x.

Si V es una función de las tres coordenadas, tendríamos la expresión siguiente:

$$\langle V \rangle = \int V\left(\frac{1}{\phi}\right) d\tau,$$

donde $d\tau$ es el elemento de volumen y $1/\phi$ es la probabilidad por unidad de volumen de encontrar la partícula en la posición x, y, z.

Puede verse ahora que con la ecuación (19.38) es posible hacer algo semejante. Primero multiplicamos por el elemento de volumen $d\tau$,

$$E|\psi|^2 \, d\tau = \psi^* \mathbf{K} \psi \, d\tau + V(x, y, z)|\psi|^2 \, d\tau.$$

Si interpretamos $|\psi|^2$ como una probabilidad por unidad de volumen, el segundo término de la derecha es la energía potencial de la partícula en la posición x, y, z multiplicada por la probabilidad de encontrarla en el elemento de volumen de esa posición. Si integramos sobre todo el espacio coordenado, el segundo término debería ser la energía potencial promedio. Así,

$$E \int |\psi|^2 \, d\tau = \int \psi^* \mathbf{K} \psi \, d\tau + \int V(x, y, z)|\psi|^2 \, d\tau. \tag{19.39}$$

La integración se extiende a todo el espacio y, como E es constante, puede sacarse de la integral. La suma de la densidad de probabilidad $|\psi|^2$ multiplicada por $d\tau$ debe ser la probabilidad total de encontrar la partícula y esto debe ser la unidad; la partícula debe encontrarse en alguna parte.

$$\int |\psi|^2 \, d\tau = 1. \tag{19.40}$$

La ecuación (19.40) se denomina condición de normalización. Si ψ satisface esta condición, se dice que ψ es una función de onda normalizada. Entonces la ecuación (19.39) será

$$E = \int \psi^* \mathbf{K} \psi \, d\tau + \int V |\psi|^2 \, d\tau,$$

o, de una manera más simétrica,

$$E = \int \psi^* \mathbf{K} \psi \, d\tau + \int \psi^* \mathbf{V} \psi \, d\tau. \tag{19.41}$$

Esta ecuación puede escribirse

$$E = \langle E_{\text{cin}} \rangle + \langle V \rangle, \tag{19.42}$$

donde

$$\langle E_{\text{cin}} \rangle = \int \psi^* \mathbf{K} \psi \, d\tau \qquad \text{y} \qquad \langle V \rangle = \int \psi^* \mathbf{V} \psi \, d\tau. \tag{19.43}$$

$\langle E_{\text{cin}} \rangle$ y $\langle V \rangle$ son valores promedio y son sensiblemente análogas a las propiedades mecánicas clásicas. Ahora tenemos un nombre para la función de onda. Como $|\psi|^2$ es la densidad de probabilidad, ψ es una *amplitud de probabilidad.*

La ecuación de Schrödinger [Ec. (19.36)] puede escribirse en la forma

$$\mathbf{H}\psi = E\psi, \tag{19.44}$$

en la cual

$$\mathbf{H} = \mathbf{K} + \mathbf{V}. \tag{19.45}$$

El operador hamiltoniano, **H**, es la suma de los operadores para la energía cinética y la energía potencial, es decir, es el operador para la energía total del sistema.

19.15 RESUMEN

La ecuación de Schrödinger puede escribirse en la forma

$$\mathbf{H}\psi = E\psi.$$

Esta ecuación diferencial puede resolverse para una propiedad de la partícula ψ, la función de onda de la partícula. La función de onda por sí misma no tiene un significado físico inmediato. Sin embargo, la cantidad $|\psi|^2 \, d\tau$ puede interpretarse como la probabilidad de encontrar la partícula en el elemento de volumen $d\tau$ en la posición x, y, z. Como la función de onda es continua, su interpretación da el resultado extraordinario de que en todas partes del espacio existe una probabilidad finita de encontrar la partícula. Esta es una diferencia fundamental respecto a la concepción clásica de partículas estrictamente localizadas. Por ejemplo, los modelos de Bohr y de Schrödinger del átomo de hidrógeno son muy diferentes en su representación. Si pudiéramos encogernos y sentarnos en el núcleo del átomo de Bohr, observaríamos al electrón moviéndose en torno al núcleo en una trayectoria circular de radio exacto a_0. Sentados en el núcleo del átomo de Schrödinger, observaríamos una nube de carga negativa (esto supone que nuestros ojos toman una fotografía de larga exposición del movimiento del electrón). Cerca del núcleo, la densidad de esta nube es grande, pero al desplazarnos a lo largo del radio, la nube se enrarece. Cuando nos encontramos separados por varios diámetros atómicos respecto al núcleo, al mirar hacia atrás vemos una nube esférica de carga negativa, y aguzando la vista podríamos distinguir al núcleo en el centro de la nube. (Después de todo, el modelo de Rutherford, una esfera uniforme de carga negativa con un núcleo dentro de ésta, no era tan erróneo.) En el modelo de Bohr, el electrón se mueve en una órbita como la de un satélite en torno a un planeta. En el modelo de Schrödinger, el electrón está diseminado en una nube como una porción de algodón en rama.

Otra propiedad importante de la función de onda es su relación con los promedios de las cantidades físicas observables, que se ilustra mediante la ecuación (19.43). Conociendo la función de onda de un sistema, es posible calcular el promedio de cualquier cantidad mensurable. Así, de una manera un tanto misteriosa, la función de onda oculta en ella todas las propiedades físicamente importantes del sistema.

La ecuación de Schrödinger abrió el camino para un tratamiento matemático sistemático de todos los fenómenos atómicos y moleculares. Sin excepción, las predicciones de esta ecuación para átomos y moléculas se han confirmado. Es, por tanto, la base para cualquier análisis moderno de la estructura atómica y molecular.

PREGUNTAS

19.1 Descríbase la «catástrofe del ultravioleta» y su solución empírica mediante la ley de radiación de Planck.

19.2 Descríbase cómo el experimento de dispersión de partículas α de Rutherford a) invalidó el modelo del átomo de Thomson y b) condujo a un conflicto con las predicciones de la física clásica.

19.3 ¿Qué es un fotón? ¿Cuáles son sus propiedades?

19.4 En el modelo del átomo de Bohr, ¿por qué aumenta la energía al aumentar los valores de n?

19.5 ¿De qué manera difiere la ecuación (19.41) del promedio estándar de la densidad de probabilidad $|\psi|^2$?

PROBLEMAS

19.1 Calcúlese la densidad de energía de la radiación en una cavidad a 100 K, 300 K y 1000 K.

19.2 a) En una cavidad a 1000 K, determínese qué fracción de la densidad de energía es proporcionada por la luz en la región entre 780 nm y 800 nm.
b) Repítanse los cálculos para 2500 K.

19.3 Para los apartados a) al c) hállese la fracción de la energía radiante en el intervalo visible, esto es, entre 400 y 800 nm. Supóngase que el objeto es un cuerpo negro. [*Sugerencia:* En el denominador de u_λ, hágase $\exp(hc/\lambda kT) - 1 \approx \exp(hc/\lambda kT)$. La integración es más sencilla si λ se reemplaza por c/ν.]
a) Las brasas encendidas en una chimenea; $T = 1000$ K.
b) El filamento de una lámpara incandescente; $T = 2800$ K.
c) La superficie del Sol; $T = 6000$ K.

19.4 ¿Para qué longitud de onda se encuentra el máximo en la función de distribución de la densidad de energía para un cuerpo negro si:
a) $T = 300$ K?
b) $T = 500$ K?

19.5 Si la función de distribución de la densidad de energía tiene un máximo en 600 nm, ¿cuál es la temperatura?

19.6 Supóngase que una hoja plana de hierro a 300 K no recibe ninguna radiación de su entorno. El metal tiene 10 cm × 10 cm × 0,1 cm, su capacidad calorífica es 25 J/K mol y su densidad es 7,86 g/cm^3.
a) Inicialmente, ¿cuántos joules por segundo se pierden por radiación? Supóngase que sólo radia al espacio un lado plano.
b) Después de 20 min, ¿cuál es la temperatura de la placa metálica?

19.7 El radio del Sol es 7×10^5 km y la temperatura superficial es 6000 K. ¿Cuál es la energía total perdida por la superficie solar en un segundo? ¿Cuántas toneladas métricas de materia se consumen por segundo en las reacciones nucleares que generan esa energía?

19.8 Dedúzcase la ley de desplazamiento de Wien a partir de la ecuación (19.11).

19.9 Se requieren cerca de 5 eV para extraer un electrón del interior del platino.
a) ¿Cuál es la mínima frecuencia de la luz requerida para que pueda observarse el efecto fotoeléctrico en el platino?
b) Si luz con $\lambda = 200$ nm incide sobre el platino, ¿cuál será la velocidad del electrón emitido?

19.10 a) Calcúlese la longitud de onda de la línea emitida cuando n cambia de 3 a 2 en el átomo de hidrógeno.
b) ¿Cuál es el momento angular en el estado de energía más baja del átomo de Bohr?
c) ¿Cuál es la velocidad del electrón en el estado con $n = 1$?

19.11 Si un electrón pasa a través de una diferencia de potencial de un volt, adquiere una energía de un electrón-volt.

a) Para que un electrón tenga una longitud de onda de 0,1 nm, ¿a través de qué diferencia de potencial debe pasar?

b) ¿Cuál es la velocidad de este electrón?

19.12 ¿A través de qué diferencia de potencial debe pasar un protón para tener una longitud de onda de 0,1 nm?

19.13 Muéstrese que la longitud de onda de una partícula cargada es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la diferencia de potencial mediante la cual es acelerada.

19.14 ¿Cuál es la longitud de onda de un rodamiento con $m = 10$ g y $v = 10$ cm/s?

19.15 ¿Cuál es la energía cinética de un electrón que tiene una longitud de onda de 10 nm?

19.16 Usese el valor de D dado por la ecuación (19.27) en la ecuación (19.26) y demuéstrese la ecuación (19.29).

20

Introducción a los principios mecánico-cuánticos

20.1 INTRODUCCION

Aunque en el capítulo 19, para hacer plausible la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, planteamos la relación de De Broglie junto con las ecuaciones clásicas para el movimiento ondulatorio, este procedimiento tiene un mérito dudoso. En cierto sentido, es como si intentásemos justificar la mecánica newtoniana apelando a la música pitagórica de las esferas. La experiencia ha demostrado que la ecuación de Schrödinger es correcta para solucionar los problemas atómicos y nucleares. Si esto es o no «deducible» de otras ecuaciones, es cuestión que aquí interesa poco. Para un tratamiento sistemático de los problemas atómicos y moleculares podemos proceder más fácilmente estableciendo una serie de postulados y usarlos para analizar la conducta de un sistema.

20.2 POSTULADOS DE LA MECANICA CUANTICA

20.2.1 Postulado I

Existe una función de las coordenadas y del tiempo, $\Psi(x, y, z, t)$, que denominamos función de onda y describimos como una amplitud probabilística. En general, esta función de onda es una función compleja, esto es,

$$\Psi(x, y, z, t) = u(x, y, z, t) + iv(x, y, z, t), \tag{20.1}$$

donde $i = \sqrt{-1}$, y u y v son funciones reales de las coordenadas y del tiempo. El conjugado complejo de Ψ se designa por Ψ^* y se obtiene de Ψ reemplazando i por $-i$:

$$\Psi^*(x, y, z, t) = u(x, y, z, t) - iv(x, y, z, t). \tag{20.2}$$

El producto $\Psi^*\Psi$ es una función real de x, y, z y t,

$$\Psi^*\Psi = |\Psi|^2 = u^2(x, y, z, t) + v^2(x, y, z, t), \tag{20.3}$$

y es el cuadrado del valor absoluto de Ψ. El producto, $\Psi^*\Psi\, dx\, dy\, dz = \Psi^*\Psi\, d\tau$, es la probabilidad de que en el instante t el sistema se encuentre en el elemento de volumen $d\tau$ en la posición x, y, z. Así, $\Psi^*\Psi$ es una *densidad de probabilidad*. Por consiguiente, si la probabilidad de encontrar al sistema en el elemento de volumen $d\tau$ se suma sobre todas las posiciones posibles del elemento de volumen, el resultado es la unidad. Debemos tener probabilidad unitaria de encontrar el sistema en alguna parte. Entonces, tenemos la propiedad

$$\int \Psi^*\Psi\, d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, y, z, t)\Psi(x, y, z, t)\, dz = 1, \tag{20.4}$$

donde se entiende que los límites de la primera integral son tales que cubren el espacio coordenado total.

El valor de la integral de la ecuación (20.4) debe ser independiente del tiempo, t. Esto implica que la dependencia de la función de onda del tiempo debe tener la forma

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)e^{if(q,t)}, \tag{20.5}$$

donde $f(q, t)$ es una función de las coordenadas, simbolizadas por q, y del tiempo. Usando la ecuación (20.5) en la ecuación (20.4), tenemos

$$\int \psi^*(x, y, z)\psi(x, y, z)\, dt = 1. \tag{20.6}$$

El requerimiento expresado por las ecuaciones (20.4) y (20.6) de que la función de onda sea cuadráticamente integrable, impone a ψ restricciones severas. La función de onda debe ser unívoca, continua, y no debe presentar singularidades que den como resultado la no convergencia de la integral de la ecuación (20.6). En particular, en los extremos de las coordenadas cartesianas, $x = \pm\infty$, $y = \pm\infty$ y $z = \pm\infty$, la función de onda y su primera derivada deben hacerse cero.

20.2.2 Postulado II

El valor esperado, $\langle A \rangle$, de cualquier observable está relacionado con la función de onda del sistema mediante

$$\langle A \rangle = \frac{\int \psi^* \mathbf{A} \psi\, d\tau}{\int \psi^*\psi\, d\tau}, \tag{20.7}$$

donde $\mathbf{A}$ es el operador correspondiente a la observable A. Si las funciones de onda se han *normalizado*, la ecuación (20.6) se cumple y la ecuación (20.7) será simplemente

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \mathbf{A} \psi\, d\tau. \tag{20.8}$$

Como tratamos con funciones de onda que son funciones sólo de las coordenadas, entonces, como indicamos en la sección 19.14, para obtener los valores esperados de cualquier función de las coordenadas, multiplicamos esa función por $\psi^*\psi$, que es la

densidad de probabilidad, y la integramos con relación al espacio total. En consecuencia, para una función $f(x, y, z)$, tenemos

$$\langle f \rangle = \int f(x, y, z)\psi^*\psi \, d\tau = \int \psi^* f(x, y, z)\psi \, d\tau = \int \psi^* \mathbf{f} \psi \, d\tau. \tag{20.9}$$

Podemos concluir, por tanto, que la operación correspondiente a cualquier función de las coordenadas es sólo una multiplicación por esa función, por ejemplo,

$$\mathbf{f}\psi = f(x, y, z)\psi. \tag{20.10}$$

La situación no es tan simple si la observable es una componente del momento lineal. En este caso, resulta que tendríamos, por ejemplo,

$$\mathbf{p}_x\psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}. \tag{20.11}$$

La prueba de esta afirmación está fuera de nuestros propósitos; un argumento de justificación se dio en la sección 19.13. Para la componente del momento lineal a lo largo de cualquier coordenada cartesiana q, asociamos el operador diferencial

$$\mathbf{p}_q = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}. \tag{20.12}$$

La cantidad $\langle A \rangle$ de la ecuación (20.8) se denomina a veces valor «promedio» de A, por ejemplo, en la sección 19.4 usamos esta terminología. El significado de «promedio» en este contexto puede ser mal interpretado; véase la explicación al respecto en la sección 20.4 en relación con las ecuaciones (20.29) a (20.31).

20.3 INTERLUDIO MATEMATICO: ALGEBRA DE OPERADORES

Un operador cambia una función en otra de acuerdo con una regla. Supongamos la función $w(x, y, z)$ y el operador $\mathbf{x}$, definido por

$$\mathbf{x}w(x, y, z) = xw(x, y, z). \tag{20.13}$$

La función $w(x, y, z)$ es el *operando*; el operador que actúa sobre w transforma w en xw. Este es un ejemplo del tipo de operador descrito en la ecuación (20.10). Análogamente, podemos tener un operador diferencial como el definido por la ecuación (20.12):

$$\mathbf{p}_x w = -i\hbar \frac{\partial w}{\partial x}. \tag{20.14}$$

Este operador transforma la función w en su derivada parcial respecto a x multiplicada por la constante $-i\hbar$.

Los operadores pueden combinarse por adición, si $\boldsymbol{\alpha}$ y $\boldsymbol{\beta}$ son dos operadores aplicados a la misma función, entonces

$$(\boldsymbol{\alpha} + \boldsymbol{\beta})w = \boldsymbol{\alpha}w + \boldsymbol{\beta}w, \tag{20.15}$$

como las nuevas funciones αw y βw son simplemente funciones, está claro que la adición de operadores es conmutativa, esto es,

$$(\alpha + \beta)w = (\beta + \alpha)w. \tag{20.16}$$

Los operadores pueden también combinarse por multiplicación, lo que se define por

$$\alpha\beta w = \alpha(\beta w). \tag{20.17}$$

Esta ecuación establece que, para formar la función correspondiente a $\alpha\beta w$, debemos formar primero la función βw y entonces aplicar el operador α sobre la nueva función βw. Por ejemplo, supongamos que para $w(x, y, z)$

$$\alpha w = xw \qquad \text{y} \qquad \beta w = \frac{\partial w}{\partial x},$$

entonces

$$\alpha\beta w = \alpha(\beta w) = \alpha\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right) = x\frac{\partial w}{\partial x}; \tag{20.18}$$

sin embargo, obsérvese que

$$\beta\alpha w = \beta(\alpha w) = \beta(xw) = \frac{\partial(xw)}{\partial x} = w + x\frac{\partial w}{\partial x}. \tag{20.19}$$

Es claro que, en general, la multiplicación de operadores no es conmutativa

$$\alpha\beta w \neq \beta\alpha w.$$

El *conmutador* γ se define por $\alpha\beta - \beta\alpha = \gamma$. En este ejemplo, $(\alpha\beta - \beta\alpha)w = -w$, de manera que el conmutador, γ, es una multiplicación por -1; $\gamma w = -w$. Si, para cualquier w,

$$(\alpha\beta - \beta\alpha)w = 0, \tag{20.20}$$

entonces el operador es conmutativo. Veremos en la sección 20.4 que las propiedades conmutativas de los operadores mecánico-cuánticos tienen gran importancia para las propiedades de un sistema.

Las aplicaciones repetidas de un operador se manejan de la manera indicada por la ecuación (20.17):

$$\alpha^2 w = \alpha(\alpha w).$$

Si, por ejemplo, $\alpha w = xw$, entonces

$$\alpha^2 w = \alpha(\alpha w) = \alpha(xw) = x(xw) = x^2 w.$$

Si $\alpha w = (\partial w/\partial x)$, entonces

$$\alpha^2 w = \alpha(\alpha w) = \alpha\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right) = \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}.$$

Si un operador α es tal que, al operar sobre dos operandos diferentes, v y w, se satisface la relación

$$\alpha[c_1 v + c_2 w] = c_1 \alpha v + c_2 \alpha w, \tag{20.21}$$

donde c_1 y c_2 son constantes, se dice que el operador es *lineal*. Por ejemplo, sea $\alpha = \partial/\partial x$, entonces

$$\frac{\partial}{\partial x}(c_1 v + c_2 w) = c_1 \frac{\partial v}{\partial x} + c_2 \frac{\partial w}{\partial x},$$

por tanto, el operador diferencial es lineal. Todos los operadores de mecánica cuántica son lineales.

Como ejemplo de un operador no lineal, supongamos que $\alpha f = e^f$, y $\alpha g = e^g$. Entonces $\alpha(c_1 f + c_2 g) = e^{c_1 f + c_2 g}$, que, evidentemente, es diferente de $c_1 e^f + c_2 e^g$. Por consiguiente, este operador no es lineal.

20.4 ECUACION DE SCHRÖDINGER

20.4.1 Postulado III

La amplitud probabilística, $\Psi(x, y, z, t)$, debe satisfacer la ecuación diferencial

$$\mathbf{H}\Psi - i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0, \tag{20.22}$$

en la cual $\mathbf{H}$ es el operador hamiltoniano. Para construir el operador hamiltoniano para una partícula, se escribe la expresión clásica para la energía total

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z).$$

Los tres primeros términos son la energía cinética, y el cuarto, la energía potencial. Reemplazamos entonces las componentes clásicas del momento lineal por sus operadores mecánico-cuánticos:

$$p_x \rightarrow \mathbf{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$p_x^2 \rightarrow \mathbf{p}_x^2 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2},$$

así que,

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right] + V(x, y, z). \tag{20.23}$$

Por conveniencia, puede introducirse la abreviación

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \tag{20.24}$$

donde ∇^2 es el operador laplaciano, y así obtener

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x, y, z). \tag{20.25}$$

El primer término del lado derecho es el operador para la energía cinética de la partícula,

$$\mathbf{K} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2,$$

mientras que el segundo término es el operador para la energía potencial,

$$\mathbf{V} = V(x, y, z).$$

Si existen dos partículas, de masas m_1 y m_2, con coordenadas x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2, la energía clásica tendría la forma

$$E = \frac{1}{2m_1}(p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m_2}(p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2) + V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2).$$

El operador hamiltoniano correspondiente sería

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2),$$

donde ∇_1^2 es el operador laplaciano que contiene las coordenadas de la primera partícula y ∇_2^2 el operador laplaciano con las coordenadas de la segunda. La extensión a sistemas de muchas partículas es obvia.

En el caso sencillo en que la energía potencial es independiente del tiempo, la solución de la ecuación (20.22) tiene la forma

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)f(t). \tag{20.26}$$

Entonces, $\mathbf{H}\Psi = f(t)\mathbf{H}\psi$, y la ecuación de Schrödinger [Ec. (20.22)] es

$$f(t)\mathbf{H}\psi - i\hbar\psi\frac{df}{dt} = 0.$$

Dividiendo por $\psi f(T)$ y transponiendo términos, tenemos

$$\frac{1}{\psi}\mathbf{H}\psi = \frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df}{dt}. \tag{20.27}$$

La parte izquierda de esta ecuación depende únicamente de las coordenadas, mientras que el lado derecho depende sólo del tiempo. Si variamos las coordenadas manteniendo el tiempo constante, la parte derecha debería variar, pero esto no sucede, pues el lado derecho permanece constante. De esto se deduce que los dos términos de la ecuación (20.27) son iguales a una constante, que designamos por E. Por consiguiente,

$$\frac{1}{f}\frac{df}{dt} = \frac{E}{i\hbar} = -\frac{iE}{\hbar}$$

y, en consecuencia,

$$f = Ae^{-iEt/\hbar}, \tag{20.28}$$

donde A es una constante; también,

$$\mathbf{H}\psi = E\psi. \tag{20.29}$$

La ecuación (20.29) es una ecuación diferencial, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Resolviendo la ecuación de Schrödinger, obtenemos la función $\psi(x, y, z)$, a partir de la cual podemos calcular los valores esperados de las variables asociadas con el sistema, usando las formas apropiadas de la ecuación (20.8).

La ecuación de Schrödinger tiene una forma especial. Cuando tenemos un operador, α, de forma que

$$\alpha f = af, \tag{20.30}$$

donde a es una constante, entonces a se denomina *valor propio* del operador y f, *función propia* del operador α. (Con menor frecuencia se utilizan las denominaciones valor característico y función característica.)

Entonces, de acuerdo con la ecuación (20.29), ψ es una función propia del operador hamiltoniano y E es el valor propio correspondiente. Esto significa que la energía del sistema tiene exactamente el valor de E. Como el operador hamiltoniano corresponde a la energía total del sistema, calculamos el valor esperado para la energía total, $\langle E \rangle$, aplicando la ecuación (20.8):

$$\langle E \rangle = \int \psi^* \mathbf{H} \psi \, d\tau.$$

Sustituyendo $\mathbf{H}$ según la ecuación (20.29), tenemos

$$\langle E \rangle = \int \psi^* E \psi \, d\tau = E \int \psi^* \psi \, d\tau,$$

$$\langle E \rangle = E, \tag{20.31}$$

donde E es una constante y porque $\int \psi^* \psi \, d\tau = 1$. La ecuación (20.31) establece que el valor esperado para la energía total del sistema es precisamente la constante E introducida para resolver las ecuaciones (20.22) y (20.27).

Debido al resultado aparentemente obvio de la ecuación (20.31), vale la pena que hagamos algunas divagaciones. Supóngase que calculamos el valor esperado del cuadrado de la energía del sistema:

$$\langle E^2 \rangle = \int \psi^* \mathbf{H}^2 \psi \, d\tau = \int \psi^* \mathbf{H}(\mathbf{H}\psi) \, d\tau$$

$$= \int \psi^* \mathbf{H}(E\psi) \, d\tau = E \int \psi^* (\mathbf{H}\psi) \, d\tau = E \int \psi^* E \psi \, d\tau;$$

$$\langle E^2 \rangle = E^2 = \langle E \rangle^2. \tag{20.32}$$

En la ecuación (20.32) tenemos que el valor esperado del cuadrado de la energía es igual al

cuadrado del valor esperado de la energía. Esto no sería correcto si la energía estuviese distribuida de alguna manera. El lector recordará que al tratar la distribución de Maxwell para las velocidades moleculares se encontró que

$$\langle c^2 \rangle = \frac{3RT}{M}, \qquad \langle c \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}.$$

De éstas, la primera, $\langle c^2 \rangle$, no es igual al cuadrado, $\langle c \rangle^2$, de la segunda. Cuando se promedian los cuadrados de un valor sobre una distribución, los valores más grandes se acentúan. El hecho de que la ecuación (20.32) sea correcta, significa que no estamos promediando valores de la energía aquí y allá en el espacio, usando $\psi^*\psi$ como una función de distribución de algún tipo; si hiciésemos esto, la ecuación (20.32) no sería correcta. La energía del sistema en un estado descrito por ψ tiene un valor preciso, determinado por la ecuación de Schrödinger y por condiciones adicionales que serán estudiadas con más amplitud. Tal estado se denomina estado propio (o estado característico) del sistema.

Este resultado es general en el aspecto siguiente. Siempre que la función de onda de un sistema sea una función propia de un operador que corresponde a un observable, el observable tiene un valor preciso.

En general, la solución de la ecuación de Schrödinger para un sistema proporciona un conjunto de funciones, ψ_j ($j = 1, 2, \ldots$), cada una de las cuales describe un estado particular del sistema. Cada uno de estos estados tendría sus valores esperados particulares para las observables. Supongamos que en algún estado del sistema dos observables distintas, A y B, tienen valores precisos. Esto implica que ψ_j es una función propia de ambos operadores $\mathbf{A}$ y $\mathbf{B}$, esto es,

$$\mathbf{A}\psi_j = a_j\psi_j, \qquad \mathbf{B}\psi_j = b_j\psi_j,$$

donde a_j y b_j son los valores propios. Entonces, si ψ_j está normalizada,

$$\langle A \rangle = \int \psi_j^*(\mathbf{A}\psi_j)\, d\tau = \int \psi_j^* a_j \psi_j\, d\tau = a_j,$$

y

$$\langle B \rangle = \int \psi_j^*(\mathbf{B}\psi_j)\, d\tau = \int \psi_j^* b_j \psi_j\, d\tau = b_j.$$

Si construimos el conmutador, $\mathbf{AB} - \mathbf{BA}$, y operamos sobre esta función de onda, tenemos

$$\begin{aligned}(\mathbf{AB} - \mathbf{BA})\psi_j &= \mathbf{A}(\mathbf{B}\psi_j) - \mathbf{B}(\mathbf{A}\psi_j) = \mathbf{A}(b_j\psi_j) - \mathbf{B}(a_j\psi_j) \\ &= b_j(\mathbf{A}\psi_j) - a_j(\mathbf{B}\psi_j) = b_j a_j \psi_j - a_j b_j \psi_j = (b_j a_j - a_j b_j)\psi_j = 0.\end{aligned}$$

Por consiguiente, los operadores $\mathbf{A}$ y $\mathbf{B}$ son conmutativos:

$$\mathbf{AB}\psi_j = \mathbf{BA}\psi_j.$$

A la inversa, puede demostrarse que si los operadores de dos observables son conmutativos, entonces los dos observables tienen simultáneamente valores precisos. Si los dos operadores no conmutan, es imposible para los dos observables correspondientes tener

valores precisos simultáneamente. Consideremos los operadores para la coordenada de posición x y para la componente del momento lineal en x; entonces, $\mathbf{x}\psi = x\psi$ y $\mathbf{p}_x\psi = -i\hbar\,\partial\psi/\partial x$, así que

$$\mathbf{x}\mathbf{p}_x\psi - \mathbf{p}_x\mathbf{x}\psi = -i\hbar\left[x\frac{\partial\psi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}(x\psi)\right] = -i\hbar[-\psi] = i\hbar\psi$$

Estos operadores no conmutan y, por consiguiente, x y p_x no pueden tomar valores precisos simultáneamente. Esta es la base del principio de incertidumbre de Heisenberg, que analizaremos después con más detalle.

Por último, destacaremos un aspecto esencial de la ecuación de Schrödinger. Por su significado físico, la constante E, energía, debe ser una cantidad real. Esto exige que $E^* = E$ y en consecuencia, dado que

$$E = \int \psi^*(\mathbf{H}\psi)\,d\tau, \qquad \text{y} \qquad E^* = \int \psi(\mathbf{H}\psi)^*\,d\tau,$$

debe cumplirse que

$$\int \psi^*(\mathbf{H}\psi)\,d\tau = \int \psi(\mathbf{H}\psi)^*\,d\tau. \tag{20.33}$$

A los operadores que satisfacen esta condición se les denomina *hermíticos*. A la inversa, *los valores propios de los operadores hermíticos son cantidades reales*. En mecánica cuántica trataremos sólo con operadores hermíticos. La definición de un operador hermítico es más general que lo que implica la ecuación (20.33). El operador $\mathbf{H}$ es hermítico si

$$\int \psi_1^*(\mathbf{H}\psi_2)\,d\tau = \int \psi_2(\mathbf{H}\psi_1)^*\,d\tau, \tag{20.34}$$

en la cual, ψ_1 y ψ_2 son operandos iguales o diferentes.

20.5 EL ESPECTRO DE VALORES PROPIOS

La ecuación de Schrödinger

$$\mathbf{H}\psi = \mathbf{K}\psi + \mathbf{V}\psi = E\psi$$

admite por sí misma una variedad de soluciones que dependen de la naturaleza de la función potencial V. No obstante, debemos imponer otras restricciones. Aunque se trate de funciones potenciales particulares, entre todas las soluciones posibles se encuentran con frecuencia algunas inadmisibles; por ejemplo, la exigencia de que la función de onda tenga en todas partes valores únicos, elimina algunas funciones; la exigencia sobre integrabilidad cuadrática es sumamente restrictiva; la imposición de condiciones particulares de frontera en algunos problemas reduce el número de soluciones aceptables.

El efecto neto de estas restricciones es que, en algunos casos, E puede tomar cualquier valor; se habla entonces de un espectro continuo de valores propios de E. En otros casos, E puede estar restringido a ciertos valores particulares, con lo cual tenemos un espectro

discreto de valores propios. En este último caso se dice que E está *cuantizado*. En general, por cada restricción que se impone se introduce la cuantización de algún observable.

Si la energía está cuantizada y restringida a ciertos valores, $E_1, E_2, E_3, ..., E_n, ...$, cada uno de estos valores corresponde por lo menos a una función propia ψ_n, tal que

$$\mathbf{H}\psi_n = E_n\psi_n,$$

de modo que, en general, tratamos con un conjunto de funciones, $\psi_1, \psi_2, ..., \psi_n$. Si para cada nivel energético (valor propio) existe sólo una función propia, el conjunto de funciones propias es *no degenerado*. Si para el n-ésimo estado propio existen g_n funciones propias, $\psi_{n1}, \psi_{n2}, ...$, tales que

$$\mathbf{H}\psi_{nk} = E_n\psi_{nk}, \qquad k = 1, 2, \ldots, g_n, \tag{20.35}$$

entonces el estado propio n-ésimo es degenerado g_n veces. Se habla de un nivel degenerado de tercer grado para indicar simplemente que para un nivel particular de energía existen tres funciones propias distintas.

La existencia de degeneraciones impone un problema en la descripción del sistema. Supongamos que el estado propio de energía E es degenerado de tercer grado, con funciones propias ψ_1, ψ_2 y ψ_3. Esto significa que

$$\mathbf{H}\psi_1 = E\psi_1, \qquad \mathbf{H}\psi_2 = E\psi_2, \qquad \mathbf{H}\psi_3 = E\psi_3.$$

Como el operador hamiltoniano es lineal, se sigue que si construimos la combinación lineal

$$\phi_1 = c_{11}\psi_1 + c_{12}\psi_2 + c_{13}\psi_3,$$

donde c_{11}, c_{12} y c_{13} son constantes, en vista del carácter lineal de $\mathbf{H}$,

$$\begin{aligned}\mathbf{H}\phi_1 &= c_{11}\mathbf{H}\psi_1 + c_{12}\mathbf{H}\psi_2 + c_{13}\mathbf{H}\psi_3\\ &= c_{11}E\psi_1 + c_{12}E\psi_2 + c_{13}E\psi_3\\ &= E(c_{11}\psi_1 + c_{12}\psi_2 + c_{13}\psi_3)\\ \mathbf{H}\phi_1 &= E\phi_1.\end{aligned}$$

La combinación lineal ϕ_1 es también una función propia del operador hamiltoniano con E como valor propio; en consecuencia, ϕ_1 es una descripción apropiada del estado propio. Podemos construir dos combinaciones lineales independientes adicionales del mismo tipo:

$$\phi_2 = c_{21}\psi_1 + c_{22}\psi_2 + c_{23}\psi_3,$$

$$\phi_3 = c_{31}\psi_1 + c_{32}\psi_2 + c_{33}\psi_3.$$

En general, no podemos preferir la descripción ψ_1, ψ_2, ψ_3 a la descripción ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3. Del grupo completo de posibilidades estamos obligados a escoger cualquiera de las tres funciones propias linealmente independientes para tener una representación completa†. Cuál se escoge, es sólo cuestión de conveniencia. Como veremos posteriormente, en aquellos sistemas que poseen ciertas propiedades simétricas, algunas combinaciones son más convenientes que otras.

† Funciones linealmente independientes son aquellas para las cuales no existe otra relación $a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 = 0$ (los a_i son constantes) que la trivial, $a_1 = a_2 = a_3 = 0$.

El párrafo anterior provee un ejemplo del *principio de superposición*. Debido al carácter lineal de la ecuación de Schrödinger (carácter lineal del hamiltoniano), si un estado es igualmente bien descrito por una cualquiera de dos funciones, por ejemplo, será descrito igualmente bien por cualquier combinación lineal de esas funciones.

*20.6 TEOREMA DE DESARROLLO

La propiedad hermítica de los operadores de la mecánica cuántica conduce a un resultado importante. Consideremos dos funciones propias, ψ_n y ψ_k, del operador hamiltoniano; tenemos

$$\mathbf{H}\psi_n = E_n\psi_n \qquad \text{y} \qquad \mathbf{H}\psi_k = E_k\psi_k. \tag{20.36}$$

Tomamos el complejo conjugado de la segunda ecuación, $(\mathbf{H}\psi_k)^* = E_k\psi_k^*$; multiplicamos la primera ecuación por ψ_k^* y la segunda por ψ_n, integramos sobre todo el espacio y resulta

$$\int \psi_k^*\mathbf{H}\psi_n\, d\tau = E_n \int \psi_k^*\psi_n\, d\tau, \qquad \int \psi_n(\mathbf{H}\psi_k)^*\, d\tau = E_k \int \psi_k^*\psi_n\, d\tau.$$

Sustrayendo estas dos ecuaciones y transponiendo, tenemos

$$(E_n - E_k)\int \psi_k^*\psi_n\, d\tau = \int \psi_k^*(\mathbf{H}\psi_n)\, d\tau - \int \psi_n(\mathbf{H}\psi_k)^*\, d\tau.$$

Por la ecuación (20.34), propiedad hermítica, las dos integrales de la derecha son iguales; por tanto,

$$(E_n - E_k)\int \psi_k^*\psi_n\, d\tau = 0.$$

Si $E_n \neq E_k$, entonces

$$\int \psi_k^*\psi_n\, d\tau = 0 \qquad k \neq n. \tag{20.37}$$

La ecuación (20.37) es la relación de ortogonalidad. Dos funciones propias de operador lineal hermítico que corresponden a valores propios distintos, son *ortogonales*†. Obsérvese que si $k = n$, nuestra condición de normalización es

$$\int \psi_n^*\psi_n\, d\tau = 1. \tag{20.38}$$

† Este concepto de ortogonalidad puede obtenerse por extensión a partir del concepto de ortogonalidad de dos vectores ordinarios en el espacio tridimensional. Si las componentes x, y y z de los vectores son a_x, a_y, a_z y b_x, b_y, b_z, la condición de ortogonalidad es

$$a_xb_x + a_yb_y + a_zb_z = 0 \qquad \text{o} \qquad \sum_{i=1}^{3} a_ib_i = 0.$$

A modo de ilustración, escojamos un vector a lo largo del eje x y el otro a lo largo del eje y; entonces, $a_y = a_z = 0$ y $b_x = b_z = 0$; el lado izquierdo será $a_x \cdot 0 + 0 \cdot b_y + 0 \cdot 0$, que es evidentemente cero. La suma de los productos de la izquierda se denomina producto escalar de los dos vectores; el sumatorio incluye a todas las componentes. La integral de la ecuación (20.37) se denomina producto escalar hermítico de las dos funciones ψ_k y ψ_n; el sumatorio con relación a todas las componentes del vector ordinario se reemplaza por la integración respecto a las variables de las funciones.

Estas dos condiciones se escriben ordinariamente como

$$\int \psi_k^* \psi_n \, d\tau = \delta_{nk}, \tag{20.39}$$

donde la función δ_{nk} (de n y k) se denomina delta de Kronecker y se define por

$$\begin{aligned} \delta_{nk} &= 1, \qquad n = k, \\ \delta_{nk} &= 0, \qquad n \neq k. \end{aligned} \tag{20.40}$$

(Obsérvese que $\delta_{nk} = \delta_{kn}$.) El conjunto de funciones ψ_n que satisface la ecuación (20.39) se denomina conjunto ortonormal. Esta propiedad de las funciones propias de los operadores hermíticos permite desarrollar una función arbitraria en el dominio de definición del conjunto ortonormal en función de los miembros de ese conjunto.

Supongamos que ϕ es una función arbitraria en el dominio del conjunto ortonormal, entonces suponemos que ϕ puede expresarse como una serie con coeficientes constantes c_n

$$\phi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n. \tag{20.41}$$

Para determinar los coeficientes de esta serie, multiplicamos por ψ_k^* e integramos en todo el espacio, de manera que

$$\int \psi_k^* \phi \, d\tau = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \int \psi_k^* \psi_n \, d\tau.$$

Por la ecuación (20.39), ésta se transforma en

$$\int \psi_k^* \phi \, d\tau = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \delta_{nk}.$$

Por las propiedades de δ_{nk}, la suma del lado derecho se reduce a un término único, c_k; tenemos así para los coeficientes:

$$c_k = \int \psi_k^* \phi \, d\tau. \tag{20.42}$$

Esta manera sencilla y selecta de desarrollar una función a partir de un conjunto ortonormal es muy usada no sólo en mecánica cuántica, sino en muchas otras áreas de física teórica.

20.7 CONCLUSIONES IMPORTANTES SOBRE LAS ECUACIONES GENERALES

Hasta el momento hemos desarrollado ecuaciones que no están restringidas a sistemas particulares, aunque siempre hemos supuesto sistemas en estados estacionarios. Estos sistemas tienen una energía exacta e invariable con el tiempo.

Desde un punto de vista general, podría decirse mucho más. Hasta el momento, por

ejemplo, no hemos comentado el principio de incertidumbre. Los postulados de la mecánica cuántica no se han agotado con los enumerados hasta el momento. Sin embargo, ahora elaboraremos algunos ejemplos, pues creemos que el esquema presentado tendrá un aspecto menos repelente si se desglosa un poco.

Finalmente, algunos comentarios con relación al análisis de la parte final del capítulo 19, que intenta relacionar la ecuación clásica de onda con la ecuación de Schrödinger. Está claro que el hecho de que esta ecuación sea correcta o no, depende únicamente de sus predicciones sobre la conducta de los sistemas y no de si hay un medio de transformar la ecuación clásica de onda en la ecuación de Schrödinger. Por otra parte, es preciso que el análisis de un sistema mediante la ecuación de Schrödinger se reduzca a la mecánica newtoniana en el límite cuando la constante de Planck tienda a cero o en el límite de grandes masas y distancias. Basta decir que la ecuación de Schrödinger se reduce en forma adecuada en estas circunstancias.

Pasando a otro tema, puede decirse que como $|\psi|^2$ es una probabilidad por unidad de volumen, se deduce que ψ tiene las dimensiones $(longitud)^{-3/2}$ en el espacio tridimensional. Si se trata de un problema unidimensional, el elemento de volumen es simplemente una longitud, por lo que la dimensión de ψ es $(longitud)^{-1/2}$.

PREGUNTAS

20.1 ¿Cuáles son las consecuencias sobre las mediciones cuando dos operadores conmutan? ¿Y cuando no conmutan?

20.2 Muéstrese que el valor esperado $\langle p_x \rangle$ de la componente x del momento lineal no puede escribirse como $\int (-ih\,\partial/\partial x)(\psi^*\psi)\,d\tau$ ni como $\int \psi^*\psi(-ih\,\partial/\partial x)\,d\tau$.

20.3 ¿Cuál es la diferencia entre un operador y sus valores propios asociados?

20.4 ¿Por qué son hermíticos los operadores mecánico-cuánticos?

20.5 Coméntese la afirmación siguiente: Si las funciones de onda ψ_1 y ψ_2 son ortogonales, entonces ψ_1 se hace cero donde ψ_2 es finita.

PROBLEMAS

20.1 Considérese la ecuación diferencial $d^2u/dx^2 + k^2u = 0$. Muéstrese que dos posibles soluciones son: $u_1 = \operatorname{sen} kx$ y $u_2 = \cos kx$. Luego muéstrese que si a_1 y a_2 son constantes, $a_1u_1 + a_2u_2$ es también una solución.

20.2 Muéstrese que la función Ae^{ax} es una función propia del operador diferencial, (d/dx).

20.3 Si $f = x^n$, muéstrese que $x(df/dx) = nf$ y, por consiguiente, que f es una función propia del operador $x(d/dx)$.

20.4 Encuéntrese el conmutador de los operadores x^2 y d^2/dx^2.

20.5 Los operadores para las componentes del momento angular son:

$$\mathbf{M}_x = -ih\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right), \qquad \mathbf{M}_y = -ih\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right), \qquad \mathbf{M}_z = -ih\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right).$$

Muéstrese que $\mathbf{M}_x\mathbf{M}_y - \mathbf{M}_y\mathbf{M}_x = ih\mathbf{M}_z$ y que $\mathbf{M}^2\mathbf{M}_z = \mathbf{M}_z\mathbf{M}^2$, en la cual $\mathbf{M}^2 \equiv \mathbf{M}_x^2 + \mathbf{M}_y^2 + \mathbf{M}_z^2$. Dedúzcanse las reglas de conmutación correspondientes para $\mathbf{M}_y$ y $\mathbf{M}_z$, para $\mathbf{M}_z$ y $\mathbf{M}_x$ y para $\mathbf{M}^2$ con $\mathbf{M}_x$ y con $\mathbf{M}_y$.

20.6 La función $f(x) = 3x^2 - 1$ es una función propia del operador, $\mathbf{A} = -(1 - x^2)(d^2/dx^2) + 2x(d/dx)$. Encuéntrese el valor propio correspondiente a esta función propia.

20.7 Muéstrese que la función $f(y) = (16y^4 - 48y^2 + 12)e^{-y^2/2}$ es una función propia del operador $\mathbf{B} = -(d^2/dy^2) + y^2$ y calcúlese el valor propio.

20.8 Muéstrese que la función $f(y) = y(6 - y)e^{-y/3}$ es una función propia del operador $\mathbf{F} = -(d^2/dy^2) - (2/y)(d/dy) - (2/y) + (2/y^2)$ y calcúlese el valor propio.

20.9 Muéstrese que en el intervalo $-1 \leqslant x \leqslant +1$, los polinomios $P_0(x) = a_0$, $P_1(x) = a_1 + b_1x$, $P_2(x) = a_2 + b_2x + c_2x^2$ son los primeros miembros de un conjunto de funciones ortogonales. Evalúense las constantes a_0, a_1, b_1, etc.

20.10 Muéstrese que en el intervalo $0 \leqslant \phi \leqslant 2\pi$ las funciones $e^{in\phi}$, donde $n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$, forman un conjunto ortogonal.

21

Mecánica cuántica de algunos sistemas elementales

21.1 INTRODUCCION

En el análisis mecánico cuántico de un sistema, debemos ceñirnos al siguiente esquema general. Primero, obtenemos la función de onda para el sistema resolviendo la ecuación de Schrödinger para el mismo. En la práctica tenemos que suponer la forma de la función de onda. Segundo, después de obtener la función de onda, calculamos los valores esperados para cualquier magnitud física mensurable, aplicando la ecuación

$$\langle a \rangle = \int \psi^* \alpha \psi \, d\tau, \tag{21.1}$$

en la cual α es el operador correspondiente a la magnitud física mensurable a. Se comprende que, a pesar de la carencia de significado físico directo, *la función de onda es implícitamente una descripción completa del sistema.* De hecho, ψ será citado con frecuencia como «la descripción del sistema» en vez de como «la función de onda del sistema».

Tercero, la función de onda es tal que el producto $\psi^* \psi = |\psi|^2$ es la densidad de probabilidad. Por tanto, $|\psi|^2 \, d\tau$ es la probabilidad de localizar la partícula en el elemento de volumen $d\tau$. Como quiera que la probabilidad de que la partícula se encuentre en algún lugar es igual a la unidad,

$$\int |\psi|^2 \, d\tau = 1, \tag{21.2}$$

donde la integración se realiza en todo el espacio coordenado.

Finalmente, la ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial lineal. Las soluciones de la ecuación son un conjunto completo de funciones: $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \ldots$, cada una de las cuales describe un estado del sistema. La propiedad de linealidad de la ecuación diferencial significa que las combinaciones lineales de esas descripciones, o de un subconjunto de las mismas, son también descripciones del sistema. Valiéndonos del principio de superposición, podemos superponer las descripciones de un sistema para obtener nuevas

descripciones del mismo. Por ejemplo, si ψ_1 y ψ_2 son dos descripciones del sistema, entonces las combinaciones lineales,

$$\phi_1 = a_1\psi_1 + a_2\psi_2, \qquad \phi_2 = b_1\psi_1 + b_2\psi_2, \tag{21.3}$$

donde las a y las b son constantes arbitrarias, son también descripciones del sistema.

Teniendo en cuenta estas cuatro propiedades fundamentales, podemos entender muchas de las conclusiones de la mecánica-cuántica. Para comenzar, analizaremos detalladamente algunos sistemas elementales.

21.2 LA PARTICULA LIBRE

Consideremos una partícula de masa m que se mueve sólo a lo largo del eje x sin la acción de fuerzas externas; la ausencia de fuerzas significa que la energía potencial es constante, de modo que, por razones prácticas, podemos escoger $V = 0$. Las componentes del momento lineal en los ejes z e y son iguales a cero; y la componente sobre el eje x es p_x. La energía total es constante e igual a la energía cinética; la descripción clásica es

$$E = \frac{p_x^2}{2m}. \tag{21.4}$$

Reemplazando p_x por $\mathbf{p}_x$, como en la sección 20.4, obtenemos la ecuación de Schrödinger para este sistema,

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2},$$

o bien

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\psi = 0. \tag{21.5}$$

Como E es una constante, esta ecuación diferencial tiene dos soluciones†:

$$\psi_1 = Ae^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} \qquad \text{y} \qquad \psi_2 = Be^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar},$$

donde A y B son constantes arbitrarias.

Si aplicamos el operador momento lineal a ψ_1, obtenemos

$$\mathbf{p}_x\psi_1 = -i\hbar\frac{d\psi_1}{dx} = -i\hbar(i\sqrt{2mE}/\hbar)\psi_1$$
$$= \sqrt{2mE}\psi_1.$$

Análogamente,

$$\mathbf{p}_x\psi_2 = -\sqrt{2mE}\psi_2.$$

Estas ecuaciones son típicas relaciones de valores propios; la constante $\sqrt{2mE}$ de la derecha es un valor propio del operador momento lineal.

† Las soluciones pueden verificarse sustituyéndolas en la ecuación.

La interpretación consiste en que en un estado descrito por ψ_1 el momento lineal de la partícula es un valor fijo y preciso, $\sqrt{2mE}$. Los valores clásicos del momento lineal, de acuerdo con la ecuación (21.4), son $p_x = \pm\sqrt{2mE}$. De manera que ψ_1 describe una partícula moviéndose en la dirección $+x$ (p_x es positiva) con el momento lineal clásico. Por otra parte, ψ_2, describe la partícula moviéndose en la dirección $-x$ (p_x es negativa) con el momento lineal clásico. Debido a que no se especifican otras condiciones, la energía puede tener cualquier valor y lo mismo el momento lineal. Los espectros de los valores propios de la energía y del momento lineal son continuos.

Supóngase que calculamos la densidad probabilística $\psi_1^*\psi_1$ utilizando ψ_1. Puesto que

$$\psi_1 = Ae^{i\sqrt{2mE}x/\hbar}, \quad \text{entonces} \quad \psi_1^* = A^*e^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar}.$$

Por tanto,

$$|\psi_1|^2 = \psi_1^*\psi_1 = A^*e^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar}Ae^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} = A^*A = |A|^2. \tag{21.6}$$

Pero A es una constante, por tanto $|A|^2$ es una constante y *es independiente del valor de x*. Esto significa que la probabilidad de encontrar la partícula es la misma en cualquier parte de su trayectoria. En consecuencia, no podemos hacer ninguna afirmación acerca de la posición de la partícula. El momento lineal tiene un valor definido, p_x, pero no podemos saber nada acerca de la posición de la partícula. Si empleamos ψ_2, el momento lineal está definido, $-p_x$, pero, al igual que con ψ_1, la posición es completamente indefinida.

21.3 PARTICULA EN UNA «CAJA»

21.3.1 Funciones de onda

En vista de la incertidumbre de la posición de la partícula libre, supongamos que se encuentra en una «caja», de modo que sabemos que su posición está ubicada entre los límites de la misma. La «caja» está concebida como sigue: suponemos que la energía potencial en el interior de la caja es igual a cero e infinitamente grande en las paredes y en cualquier lugar exterior. Debido a que la partícula no puede tener una energía potencial infinita, se supone que permanecerá en la caja, donde su energía potencial es cero. Nuevamente restringimos el movimiento de la partícula al eje x. La figura 21.1 es la gráfica de la energía potencial en función de la distancia x; L es la anchura de la caja.

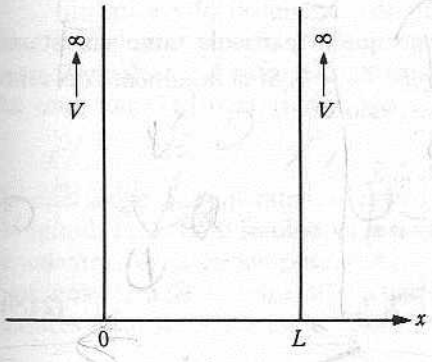


Fig. 21.1 La «caja» de energía potencial.

Como $V = 0$ en el interior de la caja, la ecuación de Schrödinger tiene la misma forma que en el caso de la partícula libre, de modo que las soluciones son

$$\psi_1 = Ae^{i\sqrt{2mE}x/\hbar}, \qquad \psi_2 = Be^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar}.$$

Sin embargo, tenemos que poner las siguientes condiciones de frontera a la función de onda (véase Fig. 21.1):

$$\psi = 0, \quad \text{cuando} \quad x \leq 0,$$
$$\psi = 0, \quad \text{cuando} \quad x \geq L.$$

Si estas condiciones no se cumplieran, la densidad probabilística $\psi^*\psi$ sería finita en los bordes y en el exterior de la caja, donde la energía potencial es infinita. Esto no es posible.

Estas condiciones no pueden ser satisfechas individualmente por ψ_1 y ψ_2. Por ejemplo, para $x = 0$, $\psi_1(0) = A$; para satisfacer la condición $\psi_1 = 0$, A tendría que ser cero. Pero si A es cero, ψ_1 es cero en todas partes, lo cual significaría que $|\psi_1|^2 = 0$ en todas partes y la partícula no está en ninguna parte. La misma dificultad se presenta con ψ_2. Para evitar esto, empleamos el principio de superposición y construimos una descripción más general,

$$\psi = Ae^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} + Be^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar}, \tag{21.7}$$

y aplicamos nuestras condiciones a ψ.

Para $x = 0$, $\psi = 0$, y la ecuación (21.7) resulta $0 = A + B$, o $B = -A$. Empleando este resultado, obtenemos

$$\psi = A(e^{i\sqrt{2mE}x/\hbar} - e^{-i\sqrt{2mE}x/\hbar}).$$

Según la ecuación de Euler, $e^{iy} - e^{-iy} = 2i \operatorname{sen} y$, esto resulta

$$\psi = 2iA \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{2mE}x}{\hbar}\right) = C \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{2mE}x}{\hbar}\right). \tag{21.8}$$

Cumplida la primera condición, examinemos la segunda: que $\psi = 0$ cuando $x = L$. Para $x = L$, ψ es

$$\psi(L) = C \operatorname{sen}\left(\frac{\sqrt{2mE}L}{\hbar}\right) = 0.$$

Esta condición no puede cumplirse haciendo $C = 0$, porque la partícula tampoco estaría en ninguna parte. La condición se cumpliría si $\operatorname{sen}(\sqrt{2mE}L/\hbar) = 0$. Si el argumento del seno es un múltiplo entero de π, entonces el seno es cero; esto es,

$$\operatorname{sen}(\pm n\pi) = 0, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

En consecuencia, la condición de frontera se verificará si, y sólo si,

$$\frac{\sqrt{2mE_n}L}{\hbar} = \pm n\pi, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{21.9}$$

Debido a que la ecuación (21.9) indica que la energía depende de n, E se sustituye por E_n. Empleando este resultado en la ecuación (21.8), obtenemos

$$\psi_n = \pm C \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L}. \tag{21.10}$$

La condición final es que la probabilidad total de encontrar la partícula en la caja sea la unidad:

$$\int_0^L \psi_n^* \psi_n \, dx = 1.$$

Como $\psi_n^* = \pm C^* \operatorname{sen}(n\pi x/L)$, tenemos

$$C^*C \int_0^L \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} \, dx = 1.$$

La integral es igual a $L/2$, de modo que $C^*CL/2 = 1$ o $|C|^2 = 2/L$. Escogiendo C como un número real, tenemos $C = \sqrt{2/L}$. La descripción final es

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L}. \tag{21.11}$$

Hay algunos hechos curiosos respecto de este problema.

Primero escribimos la ecuación (21.9) en la forma

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{21.12}$$

Debido a que n sólo puede tener valores enteros, los valores de E están restringidos por la ecuación (21.12). La energía en este sistema está *cuantizada*, y el entero n se denomina número cuántico. El espectro de los valores propios de energía es discreto, contrario a la energía de una partícula libre que puede tener cualquier valor. Haciendo alusión a lo anterior, observamos que la cuantización se presenta cuando restringimos la partícula al interior de la caja.

El momento lineal clásico correspondiente al valor E_n está dado formalmente por

$$p_x = \pm \frac{n\pi\hbar}{L} = \pm \frac{nh}{2L}, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{21.13}$$

Introduciendo la longitud de onda de De Broglie en la ecuación (21.13), se pone de manifiesto otro aspecto de la situación. La relación de De Broglie es $\lambda = h/|p_x|$, donde hemos empleado el valor absoluto de p_x, ya que λ no es una cantidad vectorial; por tanto, la ecuación (21.13) se transforma en

$$L = n(\lambda/2), \tag{21.14}$$

la cual exige que un número entero de semilongitudes de onda encaje exactamente en la longitud L. Esta situación es similar a las vibraciones posibles de una cuerda que se encuentra sujeta en las posiciones 0 y L. Los modos de vibración permitidos están dados por una fórmula análoga a la ecuación (21.14). El valor de la función de onda para varios valores de n se indica en la figura 21.2(a), mientras que la densidad probabilística $\psi^*\psi$ se

muestra en la figura 21.2(b). Obsérvese que los valores de ψ en la figura 21.2(a) parecen exactamente iguales que los desplazamientos de una cuerda vibrante, sujeta en 0 y L, en sus diversos modos de vibración.

La densidad probabilística de la figura 21.2(b) es digna de mención. Si $n = 1$, la posición más probable es en $L/2$, pero todas las posiciones de la caja tienen densidad probabilística grande. Si $n = 2$, $\psi^*\psi$ es cero en $L/2$. La probabilidad de encontrar la partícula en esa posición es 0. Pero tiene una probabilidad alta de encontrarse a cualquiera de los lados del punto medio. Esta situación puede enfocarse desde dos puntos de vista.

1. La partícula puede moverse de un lado del punto medio al otro sin pasar nunca a través del punto medio. Por sorprendente que parezca, esto es correcto.
2. La partícula se halla «dispersa» en todo el espacio, siendo la densidad de la dispersión grande en ambos lados y exactamente igual a cero en el centro. Este es el punto de vista que adoptaremos. La noción de una partícula «dispersa» es más adecuada. Es también un poco más fácil acostumbrarse a ella que a la idea que nos describe la partícula una vez aquí y otra vez allá pero nunca en medio. Por otra parte, esta última noción tiende a enredarnos con los conceptos de la mecánica clásica sobre el movimiento. La dispersión de la partícula puede compararse con lo que observaríamos si le acoplásemos una luz y tomásemos fotografías, con grandes tiempos de exposición, de su movimiento. Las densidades probabilísticas de la figura 21.2(b) representan este promedio temporal.

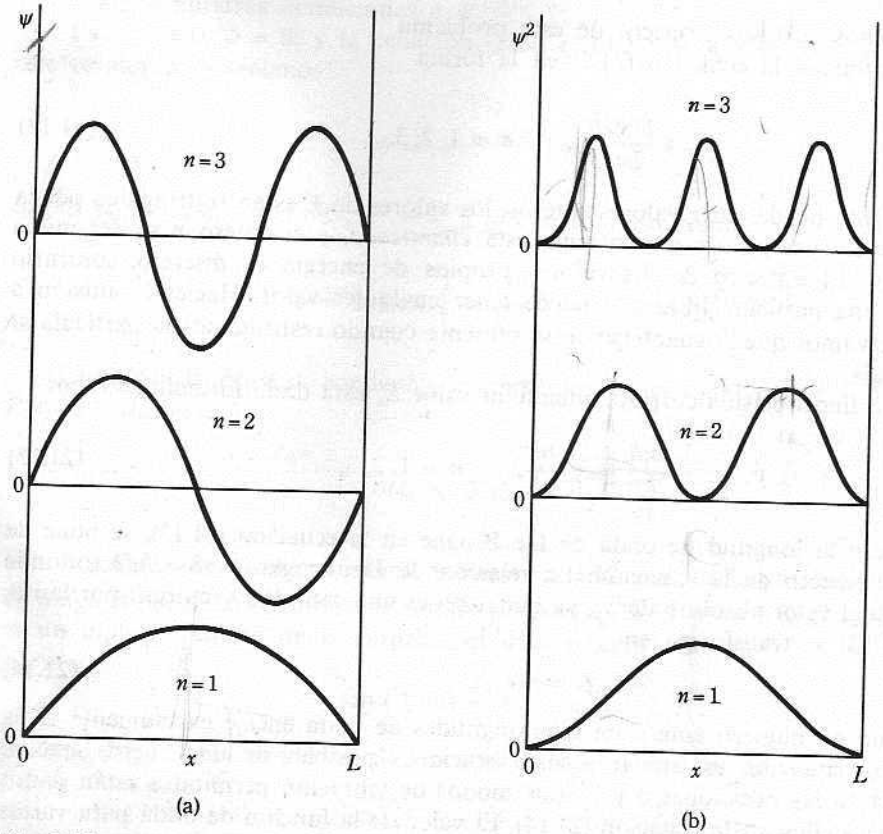


Fig. 21.2 Funciones de onda y densidades probabilísticas para la partícula en la caja.

21.3.2 Niveles de energía

Los valores permitidos de energía dados por la ecuación (21.12) se denominan niveles de energía del sistema. La energía mínima que puede poseer la partícula se denomina energía en el punto cero o energía del estado fundamental E_0. Obsérvese que si $n = 0$, la función de onda es cero en todas partes y perdemos nuestra partícula. Para el caso de la partícula en la caja, el valor mínimo de la energía es para $n = 1$, de modo que $E_0 = \pi^2 h^2/2mL^2 = h^2/8mL^2$. Entonces,

$$E_n = n^2 E_0, \tag{21.15}$$

y la distancia, o diferencia energética, entre los niveles $n + 1$ y n es

$$E_{n+1} - E_n = [(n + 1)^2 - n^2]E_0 = (2n + 1)E_0. \tag{21.16}$$

Ya que $h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J s,

$$E_0 = \frac{5{,}49 \times 10^{-68}\ \text{J}^2\,\text{s}^2}{mL^2}. \tag{21.17}$$

Aplicaremos las ecuaciones (21.15) a (21.17) a tres ejemplos.

■ **EJEMPLO 21.1** Consideremos un rodamiento, $m = 1$ g (0,001 kg), en una caja de 10 cm (0,1 m) de largo; entonces

$$E_0 = 5{,}49 \times 10^{-63}\ \text{J}.$$

Si el rodamiento tiene una velocidad de 1 cm/s, entonces su energía cinética es $\frac{1}{2}$ (0,001 kg) (0,01 m/s^2) $= 5 \times 10^{-8}$ J. El número cuántico n sería

$$n^2 = \frac{E_n}{E_0} = \frac{5 \times 10^{-8}\ \text{J}}{5{,}49 \times 10^{-63}\ \text{J}} \approx 10^{55},$$

es decir, $n = 3 \times 10^{27}$. El espaciamiento entre niveles para este valor de n es

$$[2(3 \times 10^{27}) + 1]5{,}49(10^{-63}\ \text{J}) \approx 3 \times 10^{-35}\ \text{J}.$$

Así, para observar la cuantización en este sistema sería necesario distinguir entre una energía de 5×10^{-8} J y $5 \times 10^{-8} \pm 3 \times 10^{-35}$ J. Este grado de precisión es imposible, claro está, por lo que no podemos observar la cuantización de la energía cinética del rodamiento; se comporta como si pudiera tener cualquier valor de energía cinética, la manera más adecuada de tratar este problema es mediante las leyes de Newton de la mecánica clásica. Este ejemplo ilustra el «principio de correspondencia» de Bohr, que puede enunciarse aproximadamente así: en el límite de números cuánticos altos, los resultados de la mecánica cuántica se aproximan a los de la mecánica clásica. Siempre que tratemos con partículas masivas como rodamientos o pelotas de golf, la mecánica cuántica se reduce a la mecánica clásica.

■ **EJEMPLO 21.2** Consideremos un electrón, $m \approx 10^{-30}$ kg, en una caja del tamaño de un átomo, 10^{-10} m; entonces

$$E_0 = 5{,}5 \times 10^{-18}\ \text{J} \approx 34\ \text{eV}.$$

Este valor de E_0 se encuentra en la región de rayos X de alta frecuencia. La diferencia entre los niveles $n = 1$ y $n = 2$ es $E_2 - E_1 = 102$ eV. Si el electrón cae del nivel 1 al

nivel 2, se emitirá un cuanto de energía de 102 eV. En este caso, se observa con claridad la cuantización de la energía.

■ **EJEMPLO 21.3** Consideremos un electrón, $m \approx 10^{-30}$ kg, en una caja del tamaño del núcleo, 10^{-14} m; entonces,

$$E_0 = 5{,}5 \times 10^{-10}\ \text{J} = 3{,}5 \times 10^{9}\ \text{eV} = 3500\ \text{MeV}.$$

Esta es una energía enorme. La energía coulómbica que sujetaría a un electrón al núcleo sería

$$V = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-(1{,}6 \times 10^{-19}\ \text{C})^2}{4\pi(8{,}85 \times 10^{-12}\ \text{C/V m})(10^{-14}\ \text{m})} = -2{,}3 \times 10^{-14}\ \text{J} = -0{,}14\ \text{MeV}.$$

Es evidente que si el electrón estuviera encerrado en el núcleo, tendría una energía cinética desmedida, que no estaría compensada por la atracción electrostática de la carga positiva. No podría permanecer allí. Por esta razón, entre otras, sólo las partículas pesadas, protones, neutrones, etc., se supone que se encuentran en el núcleo. Este argumento también explica por qué el electrón del átomo de hidrógeno no cae en el núcleo; para existir en el núcleo, el electrón necesitaría este valor descomunal de energía cinética.

Finalmente, observamos que para los niveles permitidos de energía en la caja, las semilongitudes de onda de la partícula tienen que ajustarse en la caja exactamente un número entero de veces. Si deseamos encajar el electrón en el núcleo, su semilongitud de onda tiene que ser del tamaño del núcleo o más pequeña. Esta pequeñísima longitud de onda implicaría, según la ecuación De Broglie, $p = h/\lambda$, un momento lineal altísimo y, por tanto, una energía cinética muy alta.

21.3.3 Valores esperados de la posición y el momento lineal

Volvamos ahora a la descripción compuesta del sistema dada por la ecuación (21.7). El primer término representa el movimiento de la partícula a lo largo del eje $+x$ con momento lineal $+p_x$; el segundo representa el movimiento de la partícula en la dirección $-x$ con momento lineal $-p_x$. Al encerrar la partícula en una caja nos vemos forzados a emplear una descripción compuesta que comprenda el movimiento en ambas direcciones. En cierto sentido, la partícula se está moviendo en ambas direcciones. Mejor dicho, a partir de la descripción no podemos decidir si la partícula va o viene.

Para calcular el valor esperado del momento lineal de la partícula en la caja, volvemos a escribir la ecuación (21.10) en la forma

$$\psi_n = A(e^{in\pi x/L} - e^{-in\pi x/L}).$$

La normalización requiere que $A = (1/\sqrt{2L})$. Por tanto,

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{2L}}(e^{in\pi x/L} - e^{-in\pi x/L}). \tag{21.18}$$

En este punto notamos que las funciones

$$\phi_n = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{in\pi x/L}, \qquad \phi_{-n} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-in\pi x/L} \tag{21.19}$$

son funciones propias del operador momento lineal correspondientes a diferentes valores propios discretos; esto es,

$$\mathbf{p}_x\phi_n = -i\hbar\frac{\partial\phi_n}{\partial x} = \frac{n\pi\hbar}{L}\phi_n = p_n\phi_n,$$

$$\mathbf{p}_x\phi_{-n} = -i\hbar\frac{\partial\phi_{-n}}{\partial x} = -\frac{n\pi\hbar}{L}\phi_{-n} = -p_n\phi_{-n}.$$

Por ende, ϕ_n y ϕ_{-n} son miembros de un conjunto ortonormal en el intervalo $0 \leqslant x \leqslant L$. (Esto no era cierto en el caso de la partícula libre, donde el espectro de los valores propios de $\mathbf{p}_x$ era continuo.) Por tanto, podemos expresar la ecuación (21.18) en la forma

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_n - \phi_{-n}),$$

$$\psi_n = c_n\phi_n + c_{-n}\phi_{-n},$$

que es el desarrollo en serie de ψ_n mediante un conjunto de funciones ortonormales apropiadas; los coeficientes, $c_n = -c_{-n} = 1/\sqrt{2}$, son los coeficientes apropiados de la serie, requeridos para normalizar ψ_n.

■ **EJEMPLO 21.4** Hállese el valor esperado de p_x. El valor esperado de p_x está dado por

$$\langle p_x\rangle = \int_0^L \psi_n^*\mathbf{p}_x\psi_n\,dx = \int_0^L (c_n^*\phi_n^* + c_{-n}^*\phi_{-n}^*)(c_n\mathbf{p}_x\phi_n + c_{-n}\mathbf{p}_x\phi_{-n})\,dx$$

$$= \int_0^L (c_n^*\phi_n^* + c_{-n}^*\phi_{-n})(c_n p_n\phi_n + c_{-n}(-p_n)\phi_{-n})\,dx$$

$$= c_n^*c_n p_n\int_0^L \phi_n^*\phi_n\,dx + c_n^*c_{-n}(-p_n)\int_0^L \phi_n^*\phi_{-n}\,dx +$$

$$+ c_{-n}^*c_n p_n\int_0^L \phi_{-n}^*\phi_n\,dx + c_{-n}^*c_{-n}(-p_n)\int_0^L \phi_{-n}^*\phi_{-n}\,dx.$$

Por razón de la condición de ortonormalidad, tenemos

$$\int_0^L \phi_n^*\phi_n\,dx = \int_0^L \phi_{-n}^*\phi_{-n}\,dx = 1 \qquad \text{y} \qquad \int_0^L \phi_{-n}^*\phi_n\,dx = \int_0^L \phi_n^*\phi_{-n}\,dx = 0.$$

Esto reduce la expresión para $\langle p_x\rangle$ a

$$\langle p_x\rangle = c_n^*c_n p_n + c_{-n}^*c_{-n}(-p_n) = |c_n|^2 p_n + |c_{-n}|^2(-p_n).$$

Introduciendo los valores de $|c_n|^2 = |c_{-n}|^2 = \frac{1}{2}$, tenemos

$$\langle p_x\rangle = \tfrac{1}{2}p_n + \tfrac{1}{2}(-p_n) = 0. \qquad \textbf{(21.20)}$$

El valor esperado de p_x es cero; hubiéramos podido demostrar esto con más facilidad empleando el valor de ψ_n de la ecuación (21.11):

$$\langle p_x \rangle = \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\left(-i\hbar \frac{d[\sqrt{2/L}\operatorname{sen}(n\pi x/L)]}{dx}\right)dx = -\frac{i\hbar}{L}\operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\Big|_0^L = 0.$$

Sin embargo, el proceso analítico presentado es más instructivo. El cálculo breve podría dar lugar al error de interpretar que el momento lineal de la partícula es precisamente cero, mientras que el cálculo analítico muestra de forma clara que el valor cero está compuesto por igual de un 50 % de probabilidades de que la partícula se esté moviendo con $p_x = +n\pi\hbar/L$ y de un 50 % de probabilidades de que se esté moviendo con $p_x = -n\pi\hbar/L$. (El cuadrado de los valores absolutos de los coeficientes de la serie $|c_n|^2$ representa la probabilidad de hallar la situación descrita por la función ϕ_n.)

Comparemos esta situación con la descripción clásica según la cual en un tiempo, t_0, podemos especificar un valor para el momento lineal, p_x. En cualquier tiempo posterior, el momento lineal puede calcularse a partir de las leyes de la mecánica clásica. En mecánica cuántica, esta precisión se reemplaza por probabilidades. Si a través de un mecanismo mágico pudiéramos preguntarle a la partícula de la caja, en cualquier instante escogido al azar, por su momento lineal, ésta sólo podría responder «más $n\pi\hbar/L$, con el 50 % de probabilidades», o «menos $n\pi\hbar/L$ con el 50 % de probabilidades». De esta manera, en mecánica cuántica se encuentra un elemento estadístico. La certeza de la mecánica clásica se sustituye por probabilidad o incertidumbre en la mecánica cuántica.

Podemos darle precisión al significado de incertidumbre en una magnitud física mensurable, definiéndola como el valor cuadrático medio de la desviación del valor esperado. Por esto, si Δp_x es la incertidumbre en p_x, entonces

$$\begin{aligned}(\Delta p_x)^2 &= \langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle \\ &= \langle (p_x^2 - 2p_x\langle p_x \rangle + \langle p_x \rangle^2) \rangle = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2; \\ \Delta p_x &= \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2}.\end{aligned} \tag{21.21}$$

■ **EJEMPLO 21.5** Hállese la incertidumbre en p_x. En vista de que $\langle p_x \rangle = 0$, y de que $\mathbf{p}_x^2 = 2m\mathbf{H}$, se deduce que

$$\langle p_x^2 \rangle = \int_0^L \psi_n^* \mathbf{p}_x^2 \psi_n \, dx = 2m \int_0^L \psi_n^* \mathbf{H} \psi_n \, dx = 2mE_n \int_0^L \psi_n^* \psi_n \, dx$$

$$= 2mE_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{L^2},$$

y entonces tenemos

$$\Delta p_x = \sqrt{\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{L^2}} = \frac{n\pi\hbar}{L} = \frac{nh}{2L}. \tag{21.22}$$

■ **EJEMPLO 21.6** Hállese $\langle x \rangle$ y $\langle x^2 \rangle$. Calculamos de forma similar el valor esperado de la posición de la partícula,

$$\langle x \rangle = \int_0^L \psi_n^* (\mathbf{x}\psi_n) \, dx = \int_0^L \psi_n^* x \psi_n \, dx.$$

Introduciendo ψ_n y ψ_n^* de la ecuación (21.11), tenemos

$$\langle x \rangle = \frac{2}{L} \int_0^L x \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L}\, dx,$$

lo cual se reduce a

$$\langle x \rangle = \tfrac{1}{2}L. \tag{21.23}$$

No sorprende que el valor esperado de la posición de la partícula esté en medio de la caja. Si calculamos $\langle x^2 \rangle$, obtenemos, empleando la ecuación (21.11), para ψ_n,

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^L \psi_n^* x^2 \psi_n\, dx = \frac{2}{L} \int_0^L x^2 \operatorname{sen}^2 \left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx.$$

El cálculo directo de la integral da como resultado la expresión

$$\langle x^2 \rangle = \left(\frac{L}{2n\pi}\right)^2 \left[\frac{(2n\pi)^2}{3} - 2\right].$$

Definiendo entonces la incertidumbre de la posición, de manera análoga a la definición de Δp_x,

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

$$\Delta x = \sqrt{\left(\frac{L}{2n\pi}\right)^2 \left[\frac{(2n\pi)^2}{3} - 2\right] - \frac{L^2(n\pi)^2}{4(n\pi)^2}} = \frac{L}{2n\pi} \sqrt{\frac{(n\pi)^2}{3} - 2} = \frac{L}{2n\pi} \sqrt{1 + \frac{n^2\pi^2 - 3^2}{3}}.$$

Multiplicando Δp_x por Δx, obtenemos

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \frac{h}{4\pi} \sqrt{1 + \frac{n^2\pi^2 - 3^2}{3}}.$$

Como el valor del radical es mayor que la unidad para todos los valores de n, tenemos el resultado,

$$\Delta p_x \cdot \Delta x > \frac{h}{4\pi}. \tag{21.24}$$

La desigualdad (21.24) es la afirmación del principio de incertidumbre de Heisenberg para la partícula en la caja.

21.4 PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE

Podemos establecer la comparación entre la partícula libre y la partícula en una caja como sigue:

1. La partícula libre tiene un momento lineal definido exactamente, pero la posición es completamente indefinida.
2. Cuando procuramos obtener información relacionada con la posición de la partícula, confinándola dentro de una longitud L, se introduce en el momento lineal una indefi-

nición o incertidumbre. El producto de estas indeterminaciones está dado por la desigualdad (21.24) $\Delta p_x \Delta x > h/4\pi$.

3. Si intentamos asignar una posición exacta a la partícula, haciendo que $L \to 0$, entonces, para satisfacer (21.24), $\Delta p_x \to \infty$; el momento lineal se hace completamente indefinido.

El principio de incertidumbre de Heisenberg asigna a estos hechos una expresión general que puede enunciarse en la siguiente forma: el producto de la indeterminación en una coordenada y la indeterminación en el momento lineal conjugado es por lo menos tan grande como $h/4\pi$ (entendemos por momento lineal conjugado la componente del momento lineal a lo largo de la coordenada respectiva). En coordenadas cartesianas podemos establecer el principio de incertidumbre mediante las relaciones

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}, \qquad \Delta p_y \cdot \Delta y \geq \frac{h}{4\pi}, \qquad \Delta p_z \cdot \Delta z \geq \frac{h}{4\pi}. \tag{21.25}$$

Reiteramos de paso que los operadores para p_x y x no son conmutativos. Las variables cuyos operadores no son conmutativos están sujetas a incertidumbres relacionadas como en (21.25). De este principio se sigue que no es posible medir de forma exacta y simultánea la posición y la componente en x del momento lineal de una partícula. *Tanto* la posición *como* el momento lineal conjugado pueden medirse con tanta precisión como se quiera, pero el aumento de precisión en el conocimiento de una, da como resultado la pérdida de precisión en el conocimiento de la otra.

Supóngase que nos proponemos efectuar una medición precisa de la posición de una partícula usando el microscopio. El poder de resolución del microscopio está limitado por la longitud de onda de la luz utilizada para iluminar el objeto; cuanto más corta sea la longitud de onda (cuanto más alta sea la frecuencia) de la luz usada, más exactamente podrá definirse la posición de la partícula. Si deseamos medir la posición con mucha exactitud, necesitamos luz de alta frecuencia; un rayo γ, por ejemplo. En el proceso, el rayo γ debe ser dispersado por la partícula en el objetivo del microscopio. Sin embargo, un rayo γ de tan alta frecuencia tiene un gran momento lineal; si golpea a la partícula, parte de su momento lineal será cedido a ésta, que será despedida en una dirección arbitraria. El proceso mismo de medición de la posición introduce una indeterminación en el momento lineal de la partícula.

La dispersión del rayo γ y el consiguiente movimiento de retroceso de la partícula se denomina efecto Compton (Fig. 21.3). Sea p el momento lineal de la partícula después de la colisión; el momento lineal del rayo γ se obtiene a partir de la energía $h\nu$ que, según la ecuación de Einstein, debe ser igual a $m_\gamma c^2$. El momento lineal del rayo γ es, por consiguiente, $m_\gamma c = h\nu/c$ antes de la colisión y $h\nu'/c$ después de ella. La conservación de la energía exige que

$$h\nu = h\nu' + \frac{p^2}{2m},$$

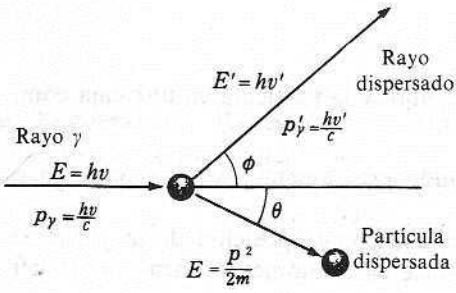


Fig. 21.3 Efecto Compton.

mientras que la conservación del momento lineal requiere que para la componente x

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c}\cos\phi + p\cos\theta,$$

y para la componente y

$$0 = \frac{h\nu'}{c}\operatorname{sen}\phi - p\operatorname{sen}\theta.$$

Además de la frecuencia original ν, estas tres ecuaciones incluyen cuatro variables: ν', p, ϕ y θ. Mediante dos de estas ecuaciones podemos eliminar ϕ y ν', y reducir la tercera a una relación entre p y ϕ. Para poder observar la partícula, el rayo γ debe dispersarse en el objetivo del microscopio; esto es, dentro de un intervalo $\Delta\phi$. Como $\Delta\phi$ es finito, existe un intervalo finito de valores, una indeterminación, en el momento lineal p de la partícula. El propio proceso de medición perturba el sistema de tal manera que el momento lineal se hace indefinido aunque no lo fuera antes de la medición. Como no se ha encontrado un método de medición sin esta dificultad, el principio de incertidumbre se considera como un principio físico aceptado. Examinando las ecuaciones del efecto Compton, vemos que esta dificultad es práctica sólo para partículas con masa del orden de la del electrón o de los átomos individuales. Con pelotas de golf no existe tal problema.

En sistemas dependientes del tiempo se presenta otra importante relación de incertidumbre. Tomando el resultado de la partícula en la caja, que se escribe clásicamente $E = p_x^2/2m$, si el momento lineal tiene una incertidumbre Δp_x, existe una incertidumbre correspondiente en la energía, $\Delta E = (\partial E/\partial p_x)\Delta p_x$, y entonces,

$$\Delta E = (1/m)p_x\,\Delta p_x = (1/m)(mv_x)\,\Delta p_x = v_x\,\Delta p_x.$$

Sin embargo, como la velocidad, v_x, puede escribirse $v_x = \Delta x/\Delta t$; reemplazando este resultado en la ecuación para ΔE, obtenemos $\Delta E \cdot \Delta t = \Delta p_x \cdot \Delta x$; generalizando este resultado, tenemos

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}. \tag{21.26}$$

Esta relación significa que existe una incertidumbre en la energía de una partícula y una incertidumbre respecto al tiempo en el cual la partícula pasa por un determinado punto del espacio; el producto de estas incertidumbres debe ser mayor o igual a $h/4\pi$.

El desarrollo de la mecánica cuántica según Heisenberg comenzó con las relaciones de incertidumbre hasta llegar a la ecuación mecánico-cuántica. El análisis de Schrödinger comenzó con la ecuación de onda y, como hemos visto, de ella pueden deducirse las relaciones de incertidumbre.

21.5 OSCILADOR ARMONICO

La partícula en la «caja» está confinada estrictamente a una región particular del espacio mediante energías potenciales infinitamente altas, «paredes», levantadas en los límites. Nos preguntamos ahora cómo se comportará el sistema si las paredes no son infinitamente altas en cualquier punto particular del espacio, sino que crecen gradualmente hasta el infinito. La función de la energía potencial más simple que cumple con esta propiedad es $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$, donde k es una constante. La energía potencial es parabólica (Fig. 21.4). La

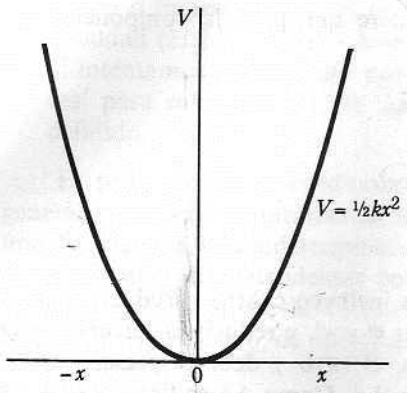


Fig. 21.4 Energía potencial para el oscilador armónico.

elección de esta energía potencial tiene una ventaja doble. Muestra el comportamiento si las paredes no son infinitamente altas y, como esta es la función potencial para un oscilador armónico, los resultados serán aplicables a osciladores físicos reales siempre y cuando sean osciladores armónicos. Por ejemplo, la vibración de una molécula diatómica tal como N_2 u O_2, para estados de energía baja, es casi armónica. Comenzaremos con una breve exposición del problema desde el punto de vista clásico y trataremos luego el comportamiento mecánico-cuántico.

21.5.1 Mecánica clásica

Consideremos una partícula que se mueve en una dirección, a lo largo del eje x, ligada al origen ($x = 0$) mediante una fuerza restauradora que sigue la ley de Hooke, $-kx$. La ley de Newton, $ma = F$, es entonces $m(d^2x/dt^2) = -kx$, o

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0. \tag{21.27}$$

Definimos una frecuencia angular, ω, tal que $\omega^2 = k/m$; ésta se relaciona con la frecuencia ν mediante $\omega = 2\pi\nu$ o $\nu = (1/2\pi)\sqrt{k/m}$. La ecuación (21.27) se transforma en

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x = 0.$$

Esta ecuación tiene la solución

$$x = Ae^{i\omega t} + Be^{-i\omega t}. \tag{21.28}$$

La velocidad, $v = dx/dt$, se obtiene por derivación de la ecuación (21.28):

$$v = i\omega[Ae^{i\omega t} - Be^{-i\omega t}]. \tag{21.29}$$

Las constantes A y B se determinan especificando la posición, x, y la velocidad, v, en algún instante t_0. Para obtener una solución simple, supongamos que para $t = t_0$, $x = x_0$, y $v = 0$; así, las ecuaciones (21.28) y (21.29) serán

$$x_0 = Ae^{i\omega t_0} + Be^{-i\omega t_0},$$
$$0 = Ae^{i\omega t_0} - Be^{-i\omega t_0}.$$

Resolviéndolas para A y B, obtenemos

$$A = \tfrac{1}{2}x_0 e^{-i\omega t_0} \qquad \text{y} \qquad B = \tfrac{1}{2}x_0 e^{i\omega t_0}.$$

Reemplazando estos valores en la ecuación (21.28), resulta

$$x = \tfrac{1}{2}x_0(e^{i\omega(t-t_0)} + e^{-i\omega(t-t_0)}).$$

Como $\cos y = (e^{iy} + e^{-iy})/2$ y $\operatorname{sen} y = (e^{iy} - e^{-iy})/2i$, tenemos

$$x = x_0 \cos \omega(t - t_0) \tag{21.30}$$

y

$$v = \frac{dx}{dt} = -\omega x_0 \operatorname{sen} \omega(t - t_0). \tag{21.31}$$

La ecuación (21.30) muestra que la partícula se mueve con movimiento sinusoidal entre $-x_0$ y $+x_0$. La ecuación (21.31) muestra que la velocidad varía entre $-\omega x_0$ y $+\omega x_0$, y que está desfasada 90° respecto a la posición. La energía total es

$$E = \tfrac{1}{2}mv^2 + \tfrac{1}{2}kx^2, \tag{21.32}$$

o, usando las ecuaciones (21.30) y (21.31),

$$E = \tfrac{1}{2}m[\omega^2 x_0^2 \operatorname{sen}^2 \omega(t - t_0)] + \tfrac{1}{2}kx_0^2 \cos^2 \omega(t - t_0),$$

que, como $\omega^2 = k/m$, se reduce a

$$E = \tfrac{1}{2}kx_0^2. \tag{21.33}$$

Obsérvese que la energía del oscilador clásico depende sólo de la constante de fuerza, k, y de su desplazamiento máximo, x_0, que es una cantidad arbitraria. El oscilador puede tomar cualquier valor para la energía total, dependiendo de lo grande que hagamos x_0.

En relación con el momento lineal, $p = mv$, podemos expresar la energía total en cualquier instante en la forma

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}. \tag{21.34}$$

La energía total, E, es una constante para todo el movimiento. Cuando la partícula alcanza los valores extremos, $\pm x_0$, el momento lineal, $p = 0$. Cuando $x = 0$, el momento lineal toma su valor máximo. En consecuencia, la partícula se mueve muy despacio en los extremos del desplazamiento y muy rápido en las cercanías de $x = 0$.

21.5.2 Mecánica cuántica

La energía clásica del oscilador armónico está dada por la ecuación (21.34). Obtenemos el operador hamiltoniano reemplazando p por $\mathbf{p} = -i\hbar(d/dx)$. Entonces, $\mathbf{H} = -(-\hbar^2/2m)(d^2/dx^2) + \tfrac{1}{2}kx^2$. La ecuación de Schrödinger será

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \tfrac{1}{2}kx^2\psi = E\psi. \tag{21.35}$$

Antes de trabajar con una ecuación diferencial como la (21.35), tenemos que eliminar todo lo superfluo. Para lograrlo, introducimos variables adimensional. Sea $x = \beta\xi$, donde la constante, β, es alguna unidad de longitud y ξ no tiene dimensiones. La ecuación (21.35) se convierte en

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m\beta^2}\right)\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\tfrac{1}{2}k\beta^2)\xi^2\psi = E\psi.$$

Observamos ahora que todos los términos de la ecuación contienen ψ, por eso las dimensiones de ψ, cualesquiera que sean, carecen de importancia. Sin embargo, como en el segundo término ψ está multiplicada por E, resulta que todos los términos de la ecuación están multiplicados por una cantidad de energía. Así, tanto $\hbar^2/2m\beta^2$ como $\frac{1}{2}k\beta^2$ deben tener las dimensiones de la energía. Obsérvese que ajustando de forma apropiada el valor de β podemos hacer iguales estas dos cantidades de energía, por tanto, determinamos β mediante la condición

$$\frac{\hbar^2}{2m\beta^2} = \tfrac{1}{2}k\beta^2 \qquad \text{o} \qquad \beta^4 = \frac{\hbar^2}{mk} \qquad \text{o} \qquad \beta^2 = \frac{\hbar}{\sqrt{mk}}. \tag{21.36}$$

Entonces encontramos que nuestra unidad de energía es

$$\tfrac{1}{2}k\beta^2 = \tfrac{1}{2}k\left(\frac{h}{2\pi}\right)\frac{1}{\sqrt{mk}} = \left(\frac{h}{2}\right)\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} = \tfrac{1}{2}h\nu. \tag{21.37}$$

Podemos expresar E como un múltiplo de esta unidad de energía;

$$E = \tfrac{1}{2}h\nu(2n + 1), \tag{21.38}$$

donde n es un parámetro adimensional. (Hubiésemos podido escribir $E = \frac{1}{2}h\nu\alpha$, donde α es, por supuesto, adimensional. La elección de $2n + 1$ en vez de α es conveniente, pues reduce la ecuación a una forma estándar conocida.) Introduciendo en la ecuación de Schrödinger las ecuaciones (21.36) a (21.38), dividiendo por $\frac{1}{2}h\nu$ y reagrupando, tenemos

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (2n + 1 - \xi^2)\psi = 0, \tag{21.39}$$

que es bastante menos complicada que la ecuación (21.35).

Para resolver esta ecuación, observemos que para valores grandes de ξ, tales que $\xi^2 \gg 2n + 1$, ésta es aproximadamente

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \xi^2\psi.$$

Cuyas soluciones aproximadas son

$$\psi_1 = e^{\xi^2/2} \qquad \text{y} \qquad \psi_2 = e^{-\xi^2/2}.$$

La primera solución, ψ_1, es inaceptable como función de onda ya que ψ_1^2 no es cuadráticamente integrable. La segunda solución, ψ_2, tiene el valor de cero en $\xi = \pm\infty$ y es cuadráticamente integrable.

Teniendo una solución aproximada, $e^{-\xi^2/2}$, intentaremos encontrar una solución exacta de la ecuación (21.39) eligiendo una solución de la forma

$$\psi = u(\xi)e^{-\xi^2/2}. \tag{21.40}$$

Así, utilizando la prima y la doble prima para designar la primera y segunda derivadas,

$$\psi'' = u''e^{-\xi^2/2} - 2\xi u'e^{-\xi^2/2} + u(-1 + \xi^2)e^{-\xi^2/2}.$$

Con este valor para ψ'' y el valor de ψ dado por la ecuación (21.40), la ecuación (21.39) se transforma, después de dividir por $e^{-\xi^2/2}$, en

$$u'' - 2\xi u' + 2nu = 0. \tag{21.41}$$

Esta es la ecuación diferencial de Hermite. Se presentan dos casos.

Caso I. El parámetro n no es entero o es un entero negativo. Si n no es entero, la solución de la ecuación (21.41) se comporta como e^{ξ^2} para valores grandes de ξ y tendríamos $\psi = e^{\xi^2}e^{-\xi^2/2} = e^{\xi^2/2}$ para valores grandes de ξ. Esta función no es cuadráticamente integrable y, por consiguiente, es inaceptable. El caso de valores enteros negativos de n también genera funciones que no son cuadráticamente integrables.

Caso II. El parámetro n es cero o un entero positivo. Las soluciones de la ecuación (21.41) son polinomios de grado n, los polinomios de Hermite, usualmente expresados como $H_n(\xi)$. Entonces la función de onda tiene la forma

$$\psi_n = \beta^{-1/2}A_nH_n(\xi)e^{-\xi^2/2}, \tag{21.42}$$

donde A_n es una constante. La integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2\, dx = A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n^2(\xi)e^{-\xi^2}\, d\xi = 1$$

converge, ya que $H_n^2(\xi)$ es un polinomio de grado $2n$ y cualquier polinomio multiplicado por $e^{-\xi^2}$ da una integral convergente. La constante A_n se determina haciendo que la integral sea igual a la unidad. La evaluación de la integral nos lleva a

$$A_n = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right)^{1/2}. \tag{21.43}$$

La conclusión importante de todo lo anterior es que la condición de la integrabilidad cuadrática exige que n debe ser un entero positivo o cero. Recordemos que n rige la energía mediante la ecuación (21.38), que se puede escribir como

$$E_n = (n + \tfrac{1}{2})h\nu, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{21.44}$$

Igual que en el caso de la partícula en una caja, la energía está cuantizada. Sólo se permiten los valores especiales determinados por la ecuación (21.44); éstos son los niveles de energía del oscilador armónico. Obsérvese que los niveles de energía están igualmente espaciados, $E_{n+1} - E_n = h\nu$, mientras que el espaciamiento en el caso de una partícula en una caja aumenta cuando aumenta n.

El valor permitido más bajo de la energía es la energía en el punto cero, que se obtiene sustituyendo $n = 0$ en la ecuación (21.44):

$$E_0 = \tfrac{1}{2}h\nu_0.$$

En este estado de mínima energía, aún hay cierto movimiento del oscilador. Si el movimiento se detuviera completamente, sería necesario que $p_x = 0$ y $x = 0$ precisamente. Esto no está permitido. Entonces se establece un compromiso, se deja un movimiento residual pequeño e incertidumbres tanto en el momento lineal como en la posición que satisfacen el principio de incertidumbre.

La expresión general para los polinomios de Hermite es

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n(e^{-\xi^2})}{d\xi^n}. \tag{21.45}$$

Explícitamente, podemos escribir

$$H_n(\xi) = \sum_{k=0} \frac{(-1)^k n!(2\xi)^{n-2k}}{(n-2k)!k!}. \tag{21.46}$$

Como el factorial de un número entero negativo es infinito, todos los términos para los cuales $2k > n$ tienen coeficientes que se anulan, de forma que la serie se reduce a un polinomio. Cuando n es par, el límite superior de k es $n/2$; cuando n es impar, el límite superior es $(n-1)/2$. En la tabla 21.1 se proporcionan los primeros polinomios de Hermite.

Como las funciones $\psi_n = \beta^{-1/2} A_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}$ son funciones propias de un operador hermítico, constituyen un conjunto ortonormal en el intervalo $-\infty < \xi < +\infty$. Por tanto,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m \psi_n \, dx = \delta_{mn}$$

o bien

$$\int_{-\infty}^{\infty} A_m A_n H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} \, d\xi = \delta_{mn}. \tag{21.47}$$

Obsérvese que el producto de dos polinomios de Hermite no daría una integral convergente, pero si cada uno de ellos se multiplica por la función $e^{-\xi^2/2}$, la integral será convergente. Se dice que los polinomios son ortonormales respecto a la función $e^{-\xi^2/2}$.

Puede demostrarse fácilmente mediante las ecuaciones (21.45) o (21.46) que $H_n(-\xi) = (-1)^n H_n(\xi)$; el polinomio es par o impar según n sea par o impar.

Tabla 21.1
Polinomios de Hermite

n par	n impar
$H_0(\xi) = 1$	$H_1(\xi) = 2\xi$
$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$	$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$
$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$	$H_5(\xi) = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$
$H_6(\xi) = 64\xi^6 - 480\xi^4 + 720\xi^2 - 120$	$H_7(\xi) = 128\xi^7 - 1344\xi^5 + 3360\xi^3 - 1680\xi$

Para el cálculo de integrales que contengan polinomios de Hermite son muy usadas dos fórmulas; la relación diferencial

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi), \tag{21.48}$$

y la fórmula de recurrencia

$$\xi H_n(\xi) = nH_{n-1}(\xi) + \tfrac{1}{2}H_{n+1}(\xi). \tag{21.49}$$

La ecuación (21.48) es fácil de deducir tanto de la ecuación (21.45) como de la ecuación (21.46); la ecuación (21.49) se obtiene entonces hallando las derivadas, aplicando la ecuación (21.48) y combinándola con la ecuación de Hermite [Ec. (21.41)].

■ **EJEMPLO 21.7** Hállese el valor de $\langle\xi\rangle$. Para calcular $\langle\xi\rangle$ necesitamos una integral de la forma

$$\langle\xi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \xi \psi_n \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} A_n^2 H_n(\xi)\xi H_n(\xi) e^{-\xi^2} \, d\xi.$$

Usando el valor para $\xi H_n(\xi)$ de la ecuación (21.49), tenemos

$$\langle\xi\rangle = A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi)[nH_{n-1}(\xi) + \tfrac{1}{2}H_{n+1}(\xi)]e^{-\xi^2} \, d\xi,$$

$$\langle\xi\rangle = nA_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi)H_{n-1}(\xi)e^{-\xi^2} \, d\xi + \tfrac{1}{2}A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi)H_{n+1}(\xi)e^{-\xi^2} \, d\xi.$$

Mediante la relación de ortogonalidad [Ec. (21.47)], estas dos integrales se anulan, por lo que, $\langle\xi\rangle = 0$. Podríamos haber predicho esto por la primera forma de la integral, ya que $H_n^2(\xi)e^{-\xi^2}$ es una función par de ξ, de modo que al multiplicarla por ξ se transforma en una función impar, que se anula al integrar en un intervalo simétrico.

Las funciones de onda de la figura (21.5) muestra que existe una probabilidad finita de

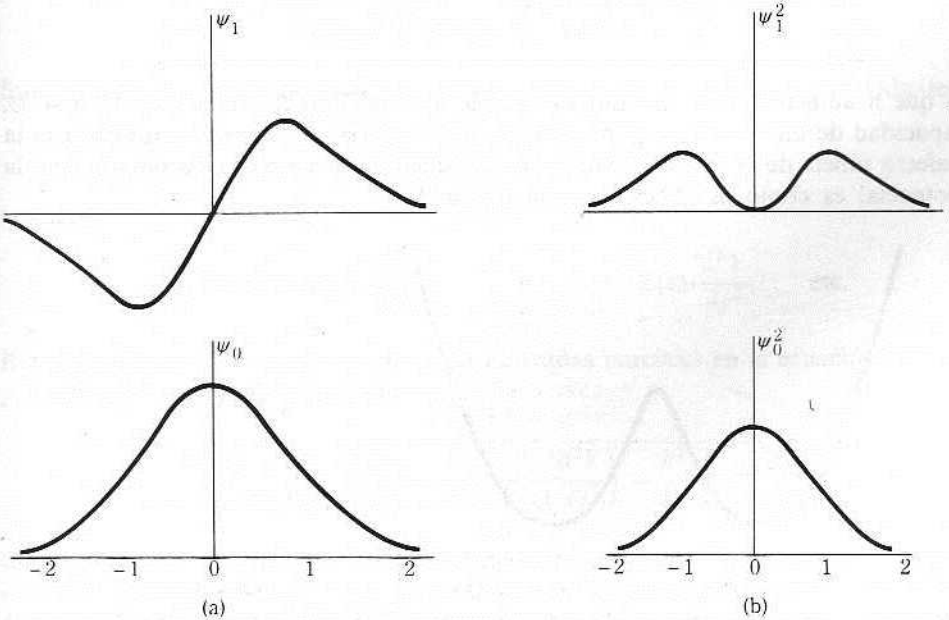


Fig. 21.5 Oscilador armónico: (a) función de onda; (b) densidades.

encontrar la partícula a distancias muy grandes de $x = 0$. Clásicamente, la partícula no puede pasar más allá del punto para el cual la energía cinética es cero; esto es, donde la energía potencial es igual a la energía total. Si x_0 es el máximo desplazamiento permitido clásicamente, entonces $\frac{1}{2}kx_0^2 = E$, o $\frac{1}{2}k\beta^2\xi_0^2 = (n + \frac{1}{2})h\nu$, que nos da $\xi_0^2 = 2n + 1$. Así, para $n = 0$, el máximo desplazamiento permitido clásicamente correspondería a $\xi_0 = \pm 1$. La función de densidad mostrada en la figura 21.5(b) es considerable en $\xi_0 = \pm 1$.

■ **EJEMPLO 21.8** ¿Cuál es la probabilidad total, $P(n)$, de encontrar a la partícula en la región prohibida clásicamente? Obtenemos $P(n)$ integrando la densidad de probabilidad en la región prohibida.

$$P(n) = \int_{-\infty}^{-\sqrt{2n+1}} A_n^2 H_n^2(\xi) e^{-\xi^2}\, d\xi + \int_{+\sqrt{2n+1}}^{\infty} A_n^2 H_n^2(\xi) e^{-\xi^2}\, d\xi.$$

Por simetría, estas dos integrales son iguales, por tanto, tenemos

$$P(n) = 2A_n^2 \int_{\sqrt{2n+1}}^{\infty} H_n^2(\xi) e^{-\xi^2}\, d\xi.$$

Si $n = 0$, tenemos $A_0^2 = 1/\sqrt{\pi}$, y $H_0^2(\xi) = 1$,

$$P(0) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_1^{\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi = 1 - \text{fer}\ (1),$$

en la cual fer(x) es la función de error para x. Por la tabla 4.2, encontramos que fer(1) = = 0,8427, así que $P(0) = 0{,}1573$. Esto indica que en el estado fundamental, la partícula está aproximadamente un 15,73 % de su tiempo en la región prohibida clásicamente. Esta cifra no es en modo alguno despreciable. Algunos valores para otros valores de n son:

n	0	1	2	3	4
$P(n)$	0,1573	0,1116	0,0951	0,0855	0,0785

A medida que n aumenta, $P(n)$ disminuye y tiende al valor clásico, cero, cuando $n \to \infty$.

La capacidad de una partícula para penetrar en la región clásicamente prohibida es la base del «efecto túnel» de la mecánica cuántica. Consideremos una partícula para la cual la función potencial es como la indicada en la figura 21.6.

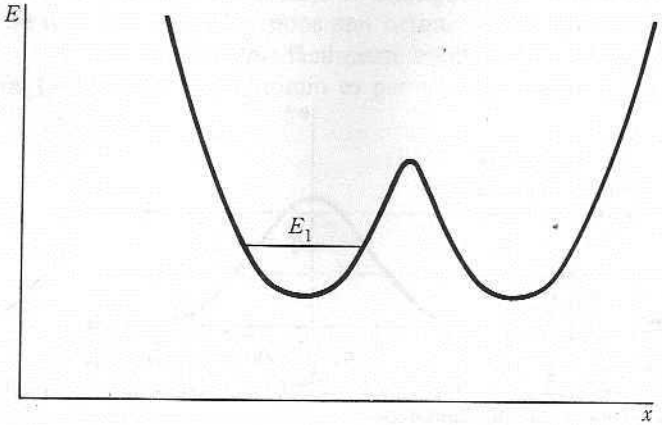


Fig. 21.6 Barrera para el efecto túnel.

Las dos regiones de baja energía potencial están separadas por una barrera. Supongamos que la partícula tiene una energía total E_1 y que se encuentra en la región de la izquierda. La energía E_1 es menor que la altura de la barrera de potencial, de manera que clásicamente la partícula está confinada en el lado izquierdo. Sin embargo, en mecánica cuántica existe una probabilidad finita de encontrar la partícula en la región prohibida y, en consecuencia, una probabilidad de que la partícula se fugue o atraviese mediante un «túnel» la barrera. La probabilidad de que esto ocurra disminuye al aumentar la masa de la partícula y conforme la barrera se hace más alta y más ancha.

21.6 PROBLEMAS MULTIDIMENSIONALES

21.6.1 Partícula en una caja tridimensional

La mayoría de los problemas de interés contemplan más de una coordenada y más de un momento lineal. La ecuación de Schrödinger se convierte de inmediato en una ecuación diferencial parcial y las soluciones son más complicadas. Uno de los casos más simples que ilustra el método general de resolución de la ecuación diferencial parcial es el ejemplo de una partícula en una caja tridimensional.

Supongamos que la energía potencial está definida por

$$\begin{array}{llll} V = 0 & 0 < x < L_1 & 0 < y < L_2 & 0 < z < L_3 \\ V \to +\infty & x \le 0, x \ge L_1 & y \le 0, y \ge L_2 & z \le 0, z \ge L_3. \end{array}$$

Como no pueden existir partículas en regiones donde la energía potencial es infinita, sabemos que fuera de la caja y en las paredes, $\psi = 0$. Como $V = 0$ en el interior de la caja, la ecuación de Schrödinger toma la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = E\psi. \tag{21.50}$$

Supongamos que ψ es un producto de funciones de las coordenadas individuales; esto es,

$$\psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z), \tag{21.51}$$

entonces

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = Y(y) \cdot Z(z) \cdot \frac{d^2X}{dx^2}, \qquad \frac{d^2\psi}{\partial y^2} = X(x) \cdot Z(z) \cdot \frac{d^2Y}{dy^2}, \qquad \text{etc.}$$

Reemplazando estas expresiones para las derivadas parciales en la ecuación de Schrödinger y dividiendo por ψ, ésta se reduce a

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X}{dx^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2Y}{dy^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z}{dz^2}\right) = E. \tag{21.52}$$

Supóngase que mantenemos x e y constantes, entonces los primeros términos de la ecuación, que dependen de x e y, respectivamente, permanecerán constantes. Si variamos z, el tercer término parecerá variar, ya que depende de z, pero en realidad no puede variar,

pues la suma de un tercer término variable a dos constantes implicaría la variación de E, y E es una constante. En consecuencia, podemos escribir

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z}{dz^2}\right) = E_z,$$

donde E_z es una constante. Un razonamiento análogo puede utilizarse para mostrar cómo los términos primero y segundo de la ecuación (21.52) deben ser constantes, E_x y E_y. La ecuación diferencial parcial de Schrödinger se reduce, por tanto, a tres ecuaciones diferenciales ordinarias, que pueden expresarse como

$$\frac{d^2X}{dx^2} + \frac{2mE_x}{\hbar^2}X = 0, \qquad \frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{2mE_y}{\hbar^2}Y = 0, \qquad \frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{2mE_z}{\hbar^2}Z = 0. \tag{21.53}$$

Por comparación de estas ecuaciones con la correspondiente al problema unidimensional de la partícula en una caja, se ve que tanto las ecuaciones como las condiciones frontera son las mismas. Las soluciones son, por consiguiente,

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{L_1}}\,\text{sen}\left(\frac{n_x\pi x}{L_1}\right) \qquad n_x = 1, 2, 3, \ldots;$$

$$Y(y) = \sqrt{\frac{2}{L_2}}\,\text{sen}\left(\frac{n_y\pi y}{L_2}\right) \qquad n_y = 1, 2, 3, \ldots;$$

$$Z(z) = \sqrt{\frac{2}{L_3}}\,\text{sen}\left(\frac{n_z\pi z}{L_3}\right) \qquad n_z = 1, 2, 3, \ldots$$

En consecuencia, según la ecuación (21.51),

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_1L_2L_3}}\,\text{sen}\left(\frac{n_x\pi x}{L_1}\right)\text{sen}\left(\frac{n_y\pi y}{L_2}\right)\text{sen}\left(\frac{n_z\pi z}{L_3}\right). \tag{21.54}$$

La energía está dada por $E = E_x + E_y + E_z$, y como cada término tiene la forma de una partícula en una caja, tenemos

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{n_x^2h^2}{8mL_1^2} + \frac{n_y^2h^2}{8mL_2^2} + \frac{n_z^2h^2}{8mL_3^2}, \qquad \left.\begin{matrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{matrix}\right\} = 1, 2, 3, \ldots \tag{21.55}$$

Si las dimensiones de la caja son iguales, es decir, si $L_1 = L_2 = L_3 = L$, entonces

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)h^2}{8mL^2}.$$

En esta situación, tenemos un caso importante de degeneración; por ejemplo, las combinaciones de números cuánticos $(n_x, n_y, n_z) = (112), (121), (211)$ representan estados diferentes del sistema con la misma energía. Este estado energético es degenerado de tercer orden.

21.6.2 Separación de variables

El resultado para la partícula en una caja tridimensional puede generalizarse de la siguiente manera: si el operador hamiltoniano puede escribirse como una *suma* de grupos de términos, cada uno de los cuales depende únicamente de una coordenada o de un conjunto de coordenadas, entonces la función de onda puede escribirse como un *producto* de funciones, cada una de las cuales depende sólo de una coordenada o de un conjunto de coordenadas; entonces, la energía total es la suma de las energías asociadas con cada coordenada o con cada conjunto de coordenadas.

Por ejemplo, supongamos que existen dos conjuntos de coordenadas, q_1 y q_2; supongamos, además, que el operador hamiltoniano puede escribirse en la forma

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2,$$

donde $\mathbf{H}_1$ depende únicamente del primer conjunto de coordenadas q_1 y $\mathbf{H}_2$ depende sólo del segundo conjunto de coordenadas q_2. La función de onda tendrá entonces la forma $\psi = f_1(q_1) \cdot f_2(q_2)$, y la energía tendrá la forma $E = E_1 + E_2$. La prueba es sencilla:

$$\mathbf{H}\psi = E\psi$$

$$(\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2) f_1 f_2 = E f_1 f_2$$

$$f_2(\mathbf{H}_1 f_1) + f_1(\mathbf{H}_2 f_2) = E f_1 f_2.$$

Dividiendo por $f_1 f_2$, tenemos

$$\frac{1}{f_1}(\mathbf{H}_1 f_1) + \frac{1}{f_2}(\mathbf{H}_2 f_2) = E.$$

El primer término depende sólo del conjunto q_1, y el segundo, del conjunto q_2. Manteniendo constantes los miembros del conjunto q_1 y variando los miembros de q_2, se demuestra que el segundo término es una constante, E_2. Análogamente, el primer término debe ser una constante, E_1. En consecuencia, podemos escribir

$$\mathbf{H}_1 f_1 = E_1 f_1, \qquad \mathbf{H}_2 f_2 = E_2 f_2; \tag{21.56}$$

$$E = E_1 + E_2. \tag{21.57}$$

Vemos que si la energía total se compone de contribuciones de modos de movimiento independientes, la función de onda será un producto de funciones, cada una de las cuales es una función de onda que describe un modo de movimiento independiente. Si, por ejemplo, como primera aproximación, la energía interna de una molécula diatómica está compuesta de una suma de contribuciones,

$$E = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{rotacional}} + E_{\text{vibracional}}$$

entonces, en primera aproximación, la función de onda será un producto,

$$\psi = \psi_{\text{electrónica}} \cdot \psi_{\text{rotacional}} \cdot \psi_{\text{vibracional}},$$

donde $\psi_{\text{electrónica}}$ depende sólo de las coordenadas electrónicas, $\psi_{\text{rotacional}}$ depende sólo de las coordenadas angulares y $\psi_{\text{vibracional}}$ dependerá sólo de las coordenadas vibracionales en este caso la distancia internuclear. Veremos numerosos ejemplos donde se emplea este teorema.

21.7 EL PROBLEMA DE DOS CUERPOS

La energía clásica de un sistema de dos masas puntuales, m_1 y m_2, tiene la forma

$$E = \frac{1}{2m_1}(p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m_2}(p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2) + V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2),$$

en la cual x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2 son, respectivamente, las coordenadas de las masas m_1 y m_2. Reemplazando los momentos lineales por los operadores mecánico-cuánticos correspondientes, obtenemos el operador hamiltoniano

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) + V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2).$$

En general, la energía potencial no se puede separar en términos que incluyan sólo ciertos conjuntos de las seis coordenadas cartesianas, sino que también depende de las coordenadas internas del sistema. Entonces, para simplificar el problema, transformamos estas seis coordenadas en tres coordenadas para el centro de masa X, Y, Z y tres coordenadas internas, x, y, z.

*21.7.1 Detalles matemáticos; cambio de variables

Las coordenadas del centro de masa (X, Y, Z) se determinan mediante la condición de que la suma de los primeros momentos de masa respecto al centro de masa se anulen para cada eje; esto es,

$$m_1(x_1 - X) + m_2(x_2 - X) = 0 \qquad X = \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{m_1 + m_2}$$

$$m_1(y_1 - Y) + m_2(y_2 - Y) = 0 \quad \text{o bien} \quad Y = \frac{m_1y_1 + m_2y_2}{m_1 + m_2}$$

$$m_1(z_1 - Z) + m_2(z_2 - Z) = 0 \qquad Z = \frac{m_1z_1 + m_2z_2}{m_1 + m_2}.$$

Además, definimos las tres coordenadas internas, x, y, z, mediante

$$x = x_2 - x_1, \qquad y = y_2 - y_1, \qquad z = z_2 - z_1.$$

Como x_1 y x_2 dependen sólo de X y x, tenemos

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \left(\frac{\partial X}{\partial x_1}\right)\frac{\partial}{\partial X} + \left(\frac{\partial x}{\partial x_1}\right)\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}.$$

En la segunda expresión, las derivadas se han evaluado de las definiciones de X y x. Entonces,

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left[\left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}\right]\left[\left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}\right]$$

$$= \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial X\,\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

De forma similar, encontramos

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x},$$

y

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left(\frac{2m_2}{m_1 + m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial X\,\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

Estos dos términos se combinan tal como aparecen en el hamiltoniano,

$$\begin{aligned}\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} &= \frac{m_1}{(m_1 + m_2)^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial X\,\partial x} + \frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \\ &+ \frac{m_2}{(m_1 + m_2)^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial X\,\partial x} + \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ &= \frac{1}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2}.\end{aligned}$$

Se sigue el mismo procedimiento algebraico para y_1, y_2 y z_1, z_2, de manera que el hamiltoniano será

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z),$$

donde μ es la «masa reducida» del sistema, definida por $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$. En los problemas que nos atañen aquí, la energía potencial será independiente de la posición del centro de masa, por lo cual hemos escrito $V(x, y, z)$.

21.7.2 La ecuación de onda para el movimiento interno

La transformación ha separado el hamiltoniano en dos grupos de términos; el primero depende sólo de X, Y, Z, y el segundo, de x, y, z. Por el teorema [Ec. (21.56)], podemos escribir

$$\psi_{\text{total}} = \psi_{\text{traslacional}}(X, Y, Z)\cdot\psi(x, y, z),$$

$$E_{\text{total}} = E_{\text{traslacional}} + E,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)\psi_{\text{traslacional}}(X, Y, Z) = E_{\text{traslacional}}\psi_{\text{traslacional}}(X, Y, Z),$$

y

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z)\psi = E\psi. \qquad \textbf{(21.58)}$$

La función de onda, $\psi_{\text{traslacional}}$, es la función de onda de una partícula libre de masa $m_1 + m_2$, moviéndose con el centro de masa del sistema. En correspondencia, $E_{\text{traslacional}}$ es la energía traslacional del sistema total. Este movimiento no tiene un interés especial para

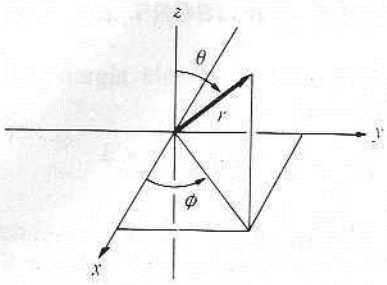


Fig. 21.7 Coordenadas esféricas.

nosotros, por lo cual podemos ignorarlo. Nos interesa $\psi = \psi(x, y, z)$, que nos proporcionará una descripción de los movimientos internos del sistema; E es la energía de estos movimientos internos. Para cualquier sistema siempre podemos separar de esta manera las coordenadas del centro de masa, descontar la energía asociada con éste y considerar sólo las coordenadas internas. En adelante daremos esto por hecho.

Es conveniente ahora transformar la ecuación (21.58) en coordenadas esféricas con m_1 en el centro y m_2 en la posición r, θ, ϕ (véase Fig. 21.7). Las ecuaciones de transformación son

$$\begin{aligned} x &= r \operatorname{sen}\theta \cos\phi & r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ y &= r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi \quad \text{o bien} & \cos\theta &= \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ z &= r\cos\theta & \tan\phi &= \frac{y}{x}. \end{aligned} \tag{21.59}$$

El cálculo de los operadores diferenciales se verifica como anteriormente; por ejemplo,

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \phi},$$

pero esto es tedioso. El resultado final tiene la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial \psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}\right] + V(r, \theta, \phi)\psi = E\psi. \tag{21.60}$$

De acuerdo con la forma del potencial, esta ecuación es aplicable a cierto número de problemas que consideraremos en su momento.

El elemento de volumen en coordenadas esféricas es

$$d\tau = r^2 \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\phi \, dr. \tag{21.61}$$

Si se va a cubrir todo el espacio de coordenadas, los límites de integración serán

$$0 \leqslant \theta \leqslant \pi; \; 0 \leqslant \phi \leqslant 2\pi; \; 0 \leqslant r \leqslant \infty.$$

21.8 EL ROTOR RIGIDO

Supongamos que dos masas se mantienen firmemente separadas a una distancia fija r_0. Como en la dirección r no hay momento lineal, en la ecuación no aparece la derivada

respecto a r. La energía potencial es igual a cero, pues el sistema rota libremente. La ecuación (21.60) se transforma en

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2}\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\phi)}{\partial\phi^2}\right]=EY(\theta,\phi). \qquad \textbf{(21.62)}$$

Donde hemos escrito $Y(\theta, \phi)$ para la función de onda.

Supongamos que el centro de masa se encuentra en la posición R; la suma de los segundos momentos de masa respecto al centro de masa es el momento de inercia, I, sobre cualquier eje perpendicular al eje del rotor (Fig. 21.8). De la figura, tenemos $I = m_1(0 - R)^2 + m_2(r_0 - R)^2$. R se determina, como de costumbre, igualando a cero la suma de los primeros momentos.

$$0 = m_1(-R) + m_2(r_0 - R) \qquad \text{o bien} \qquad R = \frac{m_2}{m_1 + m_2}r_0;$$

$$I = m_1\left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2 r_0^2 + m_2\left(1 - \frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2 r_0^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}r_0^2 = \mu r_0^2.$$

Introduciendo I por μr_0^2, la ecuación (21.62) se convierte en

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]=EY. \qquad \textbf{(21.63)}$$

La energía del rotor está dada clásicamente por

$$\frac{M^2}{2I} = E,$$

donde M^2 es el cuadrado del momento angular total del sistema. Comparando estas ecuaciones, concluimos que el operador para el cuadrado del momento angular total es

$$\mathbf{M}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]. \qquad \textbf{(21.64)}$$

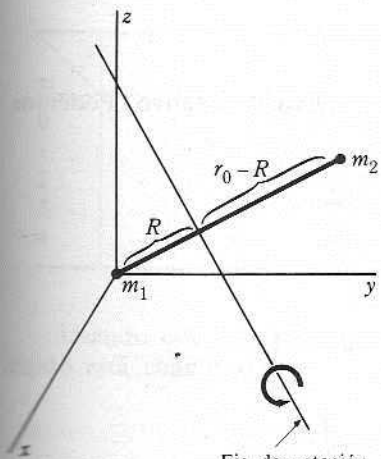


Fig. 21.8 Coordenadas para el cálculo del momento de inercia.

Observamos además, por consideraciones dimensionales, que la energía E debe ser un múltiplo de $\hbar^2/2I$, por lo que escribimos

$$E_J = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}, \tag{21.65}$$

donde J es un parámetro adimensional. La ecuación (21.63) se convierte en

$$\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}+J(J+1)Y=0.$$

Observamos que multiplicando la ecuación por $\operatorname{sen}^2\theta$, ésta se transforma en

$$\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+J(J+1)\operatorname{sen}^2\theta Y+\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}=0.$$

Por la argumentación anterior, dado que sólo el último término depende de ϕ, podemos sustituir $Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$, dividiendo luego por $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$, obtenemos

$$\frac{1}{\Theta(\theta)}\operatorname{sen}\theta\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+J(J+1)\operatorname{sen}^2\theta+\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=0.$$

Los términos de esta ecuación diferencial parcial se han separado en un grupo que depende de θ y en un sólo término que depende de ϕ. Se infiere que cada uno de estos conjuntos de términos debe ser una constante, y escribimos

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-m^2 \quad \text{o bien} \quad \frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-m^2\Phi.$$

Esta ecuación tiene como solución $\Phi = Ae^{im\phi}$. Observamos que cuando $\phi \to \phi + 2\pi$ obtenemos el mismo conjunto de puntos en el espacio, por lo que nuestra condición frontera debe ser

$$\Phi(\phi+2\pi)=\Phi(\phi);$$
$$Ae^{im(\phi+2\pi)}=Ae^{im\phi},$$
$$e^{im2\pi}=1.$$

Esta relación se satisface sólo si m es cero o un entero positivo o negativo. Podemos escribir

$$\Phi_m(\phi)=Ae^{im\phi}, \qquad m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ldots$$

Como ϕ varía de 0 a 2π, la normalización requiere

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*\Phi_m\,d\phi=1 \qquad A^*A\int_0^{2\pi}e^{-im\phi}e^{im\phi}\,d\phi=1$$

$$|A|^2\int_0^{2\pi}d\phi=1 \qquad A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}},$$

donde hemos tomado a A como un número real; entonces

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots \tag{21.66}$$

La parte restante de la ecuación puede expresarse:

$$\operatorname{sen}\theta \frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\Theta}{d\theta}\right) + [J(J+1)\operatorname{sen}^2\theta - m^2]\Theta = 0. \tag{21.67}$$

En esta ecuación cambiamos la variable a $\xi = \cos\theta$; así, $d/d\theta = (d\xi/d\theta)(d/d\xi)$, pero $d\xi/d\theta = -\operatorname{sen}\theta$, y $\operatorname{sen}^2\theta = 1 - \cos^2\theta = 1 - \xi^2$; entonces la ecuación (21.67) es, con $\Theta(\theta) = P(\xi)$,

$$(1-\xi^2)\frac{d}{d\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{dP(\xi)}{d\xi}\right] + [J(J+1)(1-\xi^2) - m^2]P(\xi) = 0.$$

Dividiendo por $(1-\xi^2)$, obtenemos

$$(1-\xi^2)\frac{d^2P}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dP}{d\xi} + \left[J(J+1) - \frac{m^2}{(1-\xi^2)}\right]P = 0. \tag{21.68}$$

Como $\xi = \cos\theta$, y los límites de θ son 0 y π, los límites correspondientes de ξ son $+1$ y -1. La ecuación (21.68) es la ecuación asociada de Legendre y puede demostrarse que esta ecuación sólo posee soluciones continuas, de valores únicos y cuadráticamente integrables en el intervalo $-1 \leqslant \xi \leqslant +1$, cuando J es un número entero positivo o cero. Las soluciones dependen de los enteros J y m y se escriben $P_J^{|m|}(\xi)$. Por la ecuación (21.68), que sólo contiene m^2, queda claro que la función $P_J^{|m|}(\xi)$ sólo puede depender del valor absoluto de m. La función de $P_J^{|m|}(\xi)$ se denomina función asociada de Legendre de grado J y orden $|m|$. Las primeras funciones de este tipo se muestran en la tabla 21.2.

Tabla 21.2
Funciones asociadas de Legendre

m \ n	0	1	2	3	4
0	1	ξ	$\frac{1}{2}(3\xi^2 - 1)$	$\frac{1}{2}(5\xi^3 - 3\xi)$	$\frac{1}{8}(35\xi^4 - 30\xi^2 + 3)$
1	—	$(1-\xi^2)^{1/2}$	$3\xi(1-\xi^2)^{1/2}$	$\frac{3}{2}(5\xi^2 - 1)(1-\xi^2)^{1/2}$	$\frac{5}{2}(7\xi^3 - 3\xi)(1-\xi^2)^{1/2}$
2	—	—	$3(1-\xi^2)$	$15\xi(1-\xi^2)$	$\frac{15}{2}(7\xi^2 - 1)(1-\xi^2)$
3	—	—	—	$15(1-\xi^2)^{3/2}$	$105\xi(1-\xi^2)^{3/2}$
4	—	—	—	—	$105(1-\xi^2)^2$

Usando este resultado en la ecuación (21.65), encontramos que la energía del rotor rígido está cuantizada:

$$E_J = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}, \qquad J = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{21.69}$$

Análogamente, como $E = M^2/2I$, se infiere que el cuadrado del momento angular total está cuantizado

$$M^2 = J(J+1)\hbar^2, \qquad J = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{21.70}$$

Lo interesante de esto es que, al contrario que en los casos de la partícula en la caja y del oscilador armónico, cuando $J = 0$ la energía mínima es cero, y corresponde a un valor preciso del momento angular, cero. Esto es posible porque los ángulos de orientación, θ y ϕ, están completamente indeterminados en conformidad con el principio de incertidumbre.

El significado del entero m está aún sin investigar. Para hacerlo, consideremos la componente z del momento angular clásico en coordenadas cartesianas. Este tiene la forma

$$M_z = xp_y - yp_x.$$

El operador mecánico-cuántico para la componente z es, por consiguiente,

$$\mathbf{M}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \tag{21.71}$$

Si transformamos $\mathbf{M}_z$ en coordenadas esféricas, por el método anterior, obtenemos el sencillo resultado

$$\mathbf{M}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}. \tag{21.72}$$

La función de onda para el rotor rígido tiene la forma

$$Y_{J,m}(\xi, \phi) = A_{J,m}P_J^{|m|}(\xi)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}, \tag{21.73}$$

donde la constante de normalización, $A_{J,m}$, es

$$A_{J,m} = \left[\left(\frac{2J+1}{2}\right)\frac{(J-|m|)!}{(J+|m|)!}\right]^{1/2}. \tag{21.74}$$

Entonces,

$$\mathbf{M}_z Y_{J,m} = A_{J,m}P_J^{|m|}(\xi)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathbf{M}_z e^{im\phi}$$

$$= -i\hbar(im)Y_{J,m};$$

$$\mathbf{M}_z Y_{J,m} = m\hbar Y_{J,m}. \tag{21.75}$$

Por tanto, tenemos que $Y_{J,m}$ es una función propia de $\mathbf{M}_z$, con el valor propio $m\hbar$. En consecuencia, la componente z del momento angular está cuantizada; el número cuántico es $m = 0, \pm 1, \pm 2$, etc. De nuevo, es posible asignar valores precisos a la componente z del momento angular, pues el ángulo ϕ está completamente sin especificar. Repitiendo la aplicación de $\mathbf{M}_z$ en la ecuación (21.75), obtenemos

$$\mathbf{M}_z^2 Y_{J,m} = m\hbar(\mathbf{M}_z Y_{J,m}) = m^2\hbar^2 Y_{J,m}, \tag{21.76}$$

de manera que el cuadrado de la componente z del momento angular es $m^2\hbar^2$. El momento angular total es la suma de los cuadrados de las componentes:

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2. \tag{21.77}$$

Reemplazando M^2 y M_z^2 por sus valores de las ecuaciones (21.70) y (21.76), después de reordenar, tenemos

$$[J(J+1) - m^2]\hbar^2 = M_x^2 + M_y^2.$$

Como el lado derecho es una suma de cuadrados, no puede ser negativo; por tanto, tenemos la condición

$$J(J+1) - m^2 \geq 0.$$

Está claro que esta condición se satisface siempre que $|m| \leq J$. Los valores de m están restringidos, por consiguiente, a $m = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm J$. Para un valor dado de J, existen $2J + 1$ valores de m. La energía está determinada sólo por J, por lo que cada nivel energético tiene una degeneración de $2J + 1$.

Las orientaciones posibles del vector momento angular para $J = 1$, se muestran en la figura 21.9. Cuando $J = 1$,

$$\sqrt{M^2} = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$
$$= \sqrt{2}\hbar.$$

Cualquier posición del vector en la superficie cónica sobre el plano xy que se muestra en figura 21.9(c), establecerá una proyección del vector igual a $+\hbar$ sobre el eje z, mientras que cualquier vector en la superficie cónica por debajo del plano tendrá una proyección $-\hbar$ sobre el eje z. Las proyecciones permisibles para $J = 2$ son 2, 1 y 0.

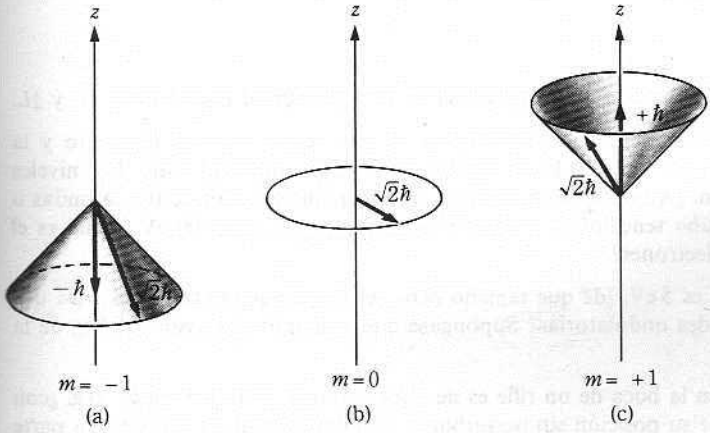


Fig. 21.9 Las componentes z del momento angular para $J = 1$; (a) $m = -1$; (b) $m = 0$; (c) $m = +1$.

PREGUNTAS

21.1 ¿Cuáles son los orígenes físicos de la cuantización para la partícula en una caja, para un oscilador armónico y para un rotor rígido?

21.2 Las funciones propias para una partícula en una caja oscilan más rápidamente en el espacio conforme aumenta n. Relaciónese este comportamiento con el aumento en la magnitud del momento lineal conforme n aumenta.

21.3 Para el estado fundamental de una partícula en una caja unidimensional, $(\Delta p_x)^2 = \langle p_x^2 \rangle = 2mE_0$. Utilícese el principio de incertidumbre para estimar la energía en el punto cero E_0.

21.4 ¿Por qué no hay energía en el punto cero para la partícula libre?

21.5 ¿Por qué no hay un principio de incertidumbre para el producto $\Delta p_x \cdot \Delta y$?

21.6 Grafíquese ψ_n^2 para el oscilador armónico en función del desplazamiento para $n = 0$ hasta $n = 5$. ¿Cuál es la relación entre el aumento de la oscilación en ψ_n^2 a medida que crece n y el aumento en la magnitud del momento lineal?

21.7 Hágase un diagrama que ilustre la ortogonalidad entre ψ_0 y ψ_1 para el oscilador armónico.

21.8 En la ecuación (21.61), la expresión $\operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi$ proporciona el elemento de área dA sobre una esfera de radio unitario. Dibújese este elemento sobre una esfera para θ cerca de 0° y para θ cerca de 90°, para ver por qué aparece el término $\operatorname{sen}\theta$ en dA.

21.9 ¿Por qué hay dos números cuánticos para el rotor rígido y cuál es su significado?

21.10 Clásicamente, un rotor rígido que tiene su momento angular dirigido exclusivamente hacia el eje z rota sólo en el plano xy. Demuéstrese que esto violaría el principio de incertidumbre en un rotor cuántico.

21.11 La función de onda ψ de cierto sistema es la combinación lineal

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{4}}\psi_1 + \sqrt{\frac{3}{4}}\psi_2,$$

donde ψ_1 y ψ_2 son funciones propias de la energía con valores propios de energía E_1 y E_2 (no degenerados), respectivamente. ¿Cuál es la probabilidad de que se detecte el valor de E_1 como la energía del sistema? ¿Cuál es la probabilidad de que sea E_2?

PROBLEMAS

21.1 Calcúlese la probabilidad de encontrar a la partícula en la «caja» en la región entre $\frac{1}{4}L$ y $\frac{3}{4}L$.

21.2 Los electrones en un tubo de vacío están confinados en una «caja» entre el filamento y la placa que tiene un ancho de unos 0,1 cm. Calcúlese el espaciamiento entre los niveles energéticos en esta situación. ¿A qué se parece más el comportamiento del electrón, a ondas o a pelotas de golf? En un tubo sencillo, la energía del electrón es de unos 100 eV. ¿Cuál es el número cuántico de los electrones?

21.3 Si la energía de un electrón es 5 eV, ¿de qué tamaño debe ser la caja que lo contenga para que se manifiesten las propiedades ondulatorias? Supóngase que podemos observar el 0,1 % de la energía total.

21.4 La velocidad de una bala en la boca de un rifle es de unos 900 m/s. Si la bala pesa 30 g, ¿con qué precisión puede medirse su posición sin perturbar el momento lineal en más de una parte por millón?

21.5 Determínese $\langle x^2 \rangle$ para el oscilador armónico y, a partir de este valor, obténgase

$$\Delta x = [\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2]^{1/2}.$$

21.6 Hállese $\langle p_x^2 \rangle$ y $\langle p_x \rangle^2$ para el oscilador armónico y calcúlese la incertidumbre en el momento lineal, Δp_x.

21.7 Combinando los resultados de los problemas 21.6 y 21.7, encuéntrese la relación de incertidumbre para el oscilador armónico.

21.8 Calcúlese el valor esperado para la energía cinética y para la energía potencial del oscilador armónico en los estados $n = 0$ y $n = 1$.

21.9 Calcúlese la incertidumbre en el valor de la energía cinética para los estados $n = 0$ y $n = 1$.

21.10 Muestre que para $n = 1$, la probabilidad de hallar al oscilador armónico en la región prohibida clásicamente es 0,1116.

21.11 Dedúzcase la ecuación (21.49) empleando la sugerencia hecha en el texto.

21.12 Para una partícula en una caja cúbica, $L_1 = L_2 = L_3 = L$, tabúlense los valores de energía para los ocho niveles de energía más bajos (como múltiplos de $h^2/8mL^2$), y la degeneración de cada nivel.

21.13 Calcúlese el momento de inercia, el momento angular y la energía del primer estado rotacional sobre el nivel fundamental, $J = 1$, para

a) H_2 en la cual $r_0 = 74{,}6$ pm; $M_H = 1{,}007825$ g/mol.
b) O_2 en la cual $r_0 = 120{,}8$ pm; $M_O = 15{,}99491$ g/mol.

21.14 A partir de las definiciones de las ecuaciones (21.71) y (21.59), demuéstrese la ecuación (21.72).

22

El átomo de hidrógeno

22.1 EL PROBLEMA DE CAMPO CENTRAL

Volviendo a la ecuación (21.60), consideremos el caso en el cual $V(r, \theta, \phi)$ es, de hecho, una función sólo de r, la distancia entre los dos cuerpos. Por consiguiente, todas las fuerzas actúan sólo a lo largo de la línea que une los centros de los dos cuerpos; esto define un problema de «campo central». Para analizar el problema de campo central, multiplicamos la ecuación (21.60) por $2\mu r^2$ y reordenamos a

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}\right) - \hbar^2\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\operatorname{sen}\theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}\right] + 2\mu r^2[V(r) - E]\psi = 0. \quad \textbf{(22.1)}$$

Por la ecuación (21.64) reconocemos de inmediato el operador para el cuadrado del momento angular total, y la ecuación (22.1) resulta

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r}\right) + \mathbf{M}^2\psi + 2\mu r^2[V(r) - E]\psi = 0.$$

Como el conjunto de términos, $\mathbf{M}^2\psi$, depende sólo de θ y ϕ, y no de r, podemos escribir

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{J,m}(\theta, \phi).$$

Entonces, como $\mathbf{M}^2 Y_{J,m} = J(J+1)\hbar^2 Y_{J,m}$, encontramos que $\mathbf{M}^2\psi = R(r)\mathbf{M}^2 Y_{J,m}(\theta, \phi) = J(J+1)\hbar^2 R(r)Y_{J,m}(\theta, \phi)$. Utilizando este resultado en la ecuación y dividiendo por $Y_{J,m}(\theta, \phi)$ y $2\mu r^2$, resulta

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) + \left[\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) - E\right]R(r) = 0. \quad \textbf{(22.2)}$$

Este resultado significa tan sólo que el momento angular en presencia de un campo central está cuantizado exactamente como en el caso del rotor rígido. La energía rotacional, por otra parte, estará afectada por el hecho de que r no es constante; en consecuencia, el momento de inercia no es constante.

La ecuación (22.2) también muestra que la energía total está constituida por tres contribuciones: el primer término de la ecuación es la contribución de la energía cinética del movimiento a lo largo de la línea de centros; el segundo término es la energía cinética asociada a la rotación; el tercer término es la energía potencial, $V(r)$.

22.2 EL ATOMO DE HIDROGENO

El átomo de hidrógeno es un caso típico del problema de campo central. Como se ilustró en la figura 19.5, el protón está en el centro con una carga $+e$, mientras que el electrón se encuentra a una distancia r con una carga $-e$. La fuerza de Coulomb actúa a lo largo de la línea de centros y corresponde a una energía potencial, $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$.

Podemos escribir ahora la ecuación (22.2) en la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]R = ER. \tag{22.3}$$

Hemos reemplazado el número cuántico rotacional J por l, que es la notación usual en sistemas atómicos. El número cuántico l se denomina número cuántico *azimutal* y caracteriza el momento angular total del átomo,

$$M^2 = l(l+1)\hbar^2, \qquad l = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

El número cuántico m tiene la misma interpretación dada anteriormente, y caracteriza la componente z del momento angular,

$$M_z = m\hbar, \qquad m = -l, -(l-1), \ldots, -1, 0, 1, \ldots, l-1, l.$$

En esta situación, m se denomina número cuántico *magnético*, por razones que daremos más adelante.

*22.2.1 Detalles matemáticos; solución de la ecuación radial

Volvemos a introducir variables adimensionales; $r = \beta\rho$ y $E = -(1/n^2)(\hbar^2/2\mu\beta^2)$, donde n es un parámetro que caracteriza la energía. Obsérvese que hemos escogido la energía como una cantidad negativa; esto implica que dedicaremos la explicación sólo a estados ligados del átomo de hidrógeno. Suponemos el valor cero para la energía potencial cuando $r \to \infty$, estado en el cual las dos partículas se mueven independientemente. La ecuación se transforma en

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu\beta^2}\left[\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\frac{dR}{d\rho}\right)\right]+\left\{\frac{l(l+1)}{\rho^2}\left(\frac{\hbar^2}{2\mu\beta^2}\right)-\frac{2}{\rho}\left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\beta}\right)\right\}R = -\frac{1}{n^2}\left(\frac{\hbar^2}{2\mu\beta^2}\right)R.$$

Es conveniente determinar β exigiendo que

$$\frac{\hbar^2}{2\mu\beta^2} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\beta} \qquad \text{o} \qquad \beta = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = a_0,$$

donde a_0 es el primer radio de Bohr; compárese con la ecuación (19.20). Entonces, tenemos

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\frac{dR}{d\rho}\right)+\left(\frac{2}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}-\frac{1}{n^2}\right)R=0,$$

o bien

$$\frac{d^2R}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho}+\left(\frac{2}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}-\frac{1}{n^2}\right)R=0. \tag{22.4}$$

A medida que $\rho\to\infty$, esta ecuación se transforma en $d^2R/d\rho^2=(1/n^2)R$, que da los valores

$$R_\infty=e^{\rho/n} \qquad \text{y} \qquad R_\infty=e^{-\rho/n};$$

cuando $\rho=\infty$, sólo es finito el segundo valor, por lo que escogemos nuestra solución en la forma

$$R=u(\rho)e^{-\rho/n}. \tag{22.5}$$

Calculando $d^2R/d\rho^2$ y $dR/d\rho$ y sustituyendo en la ecuación (22.4), después de dividir por $e^{-\rho/n}$, obtenemos

$$\frac{d^2u}{d\rho^2}+\frac{1}{\rho}\left(2-\frac{2\rho}{n}\right)\frac{du}{d\rho}+\frac{1}{\rho^2}\left[\frac{2\rho}{n}(n-1)-l(l+1)\right]u=0.$$

Si hacemos $(2\rho/n)=x$ en esta ecuación, se simplifica de inmediato a

$$\frac{d^2u}{dx^2}+\left(\frac{2-x}{x}\right)\frac{du}{dx}+\frac{1}{x^2}[(n-1)x-l(l+1)]u=0. \tag{22.6}$$

Las soluciones de esta ecuación tienen la forma

$$u(x)=x^lL(x), \tag{22.7}$$

entonces

$$\frac{du}{dx}=x^l\frac{dL}{dx}+lx^{l-1}L;$$

$$\frac{d^2u}{dx^2}=x^l\frac{d^2L}{dx^2}+2lx^{l-1}\frac{dL}{dx}+l(l-1)x^{l-2}L.$$

Estos valores reducen la ecuación, después de dividir por x^{l-1}, a

$$x\frac{d^2L}{dx^2}+[2(l+1)-x]\frac{dL}{dx}+[n-(l+1)]L=0. \tag{22.8}$$

Las únicas soluciones, $L(x)$, de esta ecuación, que son cuadráticamente integrables, son aquellas para las cuales el coeficiente de L es cero o un entero positivo; esta condición exige que el parámetro n sea un entero tal que $n-(l+1)\geq 0$ o $n\geq l+1$. Como el valor mínimo de l es cero, tenemos las condiciones de cuantización

$$n=1,2,3,\ldots, \qquad 0\leq l\leq n-1. \tag{22.9}$$

Reconocemos estas condiciones como las exigencias conocidas sobre el valor de n, *el número cuántico principal* del átomo de hidrógeno.

Las funciones $L(x)$ son los polinomios asociados de Laguerre, que dependen de n y l; si escribimos $s = n + l$ y $t = 2l + 1$, la ecuación será

$$\frac{xd^2L_s^t(x)}{dx^2} + (t + 1 - x)\frac{dL_s^t(x)}{dx} + (s - t)L_s^t(x) = 0. \tag{22.10}$$

La forma general de los polinomios $L_s^t(x)$ es

$$L_s^t(x) = -\sum_{k=0}^{s-t}(-1)^k \frac{(s!)^2 x^k}{(s-t-k)!(t+k)!k!}. \tag{22.11}$$

Debe observarse que a diferencia de los de Hermite y Legendre, los polinomios de Laguerre contienen tanto potencias pares como impares de x. Algunos de los primeros se indican en la tabla 22.1.

Tabla 22.1
Polinomios asociados de Laguerre

$n = 1;$	$l = 0$	$L_1^1(x) = -1$	$x = 2\rho$
$n = 2;$	$l = 0$	$L_2^1(x) = -2!(2 - x)$	$x = \rho$
	$l = 1$	$L_3^3(x) = -3!$	
$n = 3;$	$l = 0$	$L_3^1(x) = -3!(3 - 3x + \frac{1}{2}x^2)$	$x = \frac{2}{3}\rho$
	$l = 1$	$L_4^3(x) = -4!(4 - x)$	
	$l = 2$	$L_5^5(x) = -5!$	
$n = 4;$	$l = 0$	$L_4^1(x) = -4!(4 - 6x + 2x^2 - \frac{1}{6}x^3)$	$x = \frac{1}{2}\rho$
	$l = 1$	$L_5^3(x) = -5!(10 - 5x + \frac{1}{2}x^2)$	
	$l = 2$	$L_6^5(x) = -6!(6 - x)$	
	$l = 3$	$L_7^7(x) = -7!$	
$n = 5;$	$l = 0$	$L_5^1(x) = -5!(5 - 10x + 5x^2 - \frac{5}{6}x^3 + \frac{1}{24}x^4)$	$x = \frac{2}{5}\rho$
	$l = 1$	$L_6^3(x) = -6!(20 - 15x + 3x^2 - \frac{1}{6}x^3)$	
	$l = 2$	$L_7^5(x) = -7!(21 - 7x + \frac{1}{2}x^2)$	
	$l = 3$	$L_8^7(x) = -8!(8 - x)$	
	$l = 4$	$L_9^9(x) = -9!$	

22.2.2 Funciones de onda para el átomo de hidrógeno

Las funciones de onda radiales normalizadas tienen la forma

$$R_{nl}(r) = -\frac{2}{n^2 a_0^{3/2}}\left\{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2} e^{-x/2}x^l L_{n+l}^{2l+1}(x), \tag{22.12}$$

donde $x = 2r/na_0$.

La función de onda completa para el átomo de hidrógeno tiene la forma

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \\ = -\frac{2}{n^3 a_0^{3/2}} \left\{ \frac{(n-l-1)!(2l+1)(l-|m|)!}{[(n+l)!]^3 4\pi(l+|m|)!} \right\}^{1/2} e^{-x/2} x^l L_{n+l}^{2l+1}(x) P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}. \quad (22.13)$$

En la tabla 22.2 aparece una lista de las funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno.

Tabla 22.2
Funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno, $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ $(\rho = r/a_0)$

$n = 1,$	$l = 0,$	$m = 0.$	$\psi_{100} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-\rho}$
$n = 2,$	$l = 0,$	$m = 0.$	$\psi_{200} = \frac{1}{8}\left(\frac{2}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} (2-\rho) e^{-\rho/2}$
$n = 2,$	$l = 1,$	$m = 0.$	$\psi_{210} = \frac{1}{8}\left(\frac{2}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \rho e^{-\rho/2} \cos\theta$
$n = 2,$	$l = 1,$	$m = \pm 1.$	$\psi_{211} = \frac{1}{8}\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \rho e^{-\rho/2} \operatorname{sen}\theta\, e^{i\phi}$
			$\psi_{21-1} = \frac{1}{8}\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \rho e^{-\rho/2} \operatorname{sen}\theta\, e^{-i\phi}$
$n = 3,$	$l = 0,$	$m = 0.$	$\psi_{300} = \frac{1}{243}\left(\frac{3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3}$
$n = 3,$	$l = 1,$	$m = 0.$	$\psi_{310} = \frac{1}{81}\left(\frac{2}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \rho(6-\rho) e^{-\rho/3} \cos\theta$
$n = 3,$	$l = 1,$	$m = \pm 1.$	$\psi_{311} = \frac{1}{81}\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \rho(6-\rho) e^{-\rho/3} \operatorname{sen}\theta\, e^{i\phi}$
			$\psi_{31-1} = \frac{1}{81}\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \rho(6-\rho) e^{-\rho/3} \operatorname{sen}\theta\, e^{-i\phi}$
$n = 3,$	$l = 2,$	$m = 0.$	$\psi_{320} = \frac{1}{486}\left(\frac{6}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \rho^2 e^{-\rho/3} (3\cos^2\theta - 1)$
$n = 3,$	$l = 2,$	$m = \pm 1.$	$\psi_{321} = \frac{1}{81}\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \operatorname{sen}\theta \cos\theta\, e^{i\phi}$
			$\psi_{32-1} = \frac{1}{81}\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \operatorname{sen}\theta \cos\theta\, e^{-i\phi}$
$n = 3,$	$l = 2,$	$m = \pm 2.$	$\psi_{322} = \frac{1}{162}\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \operatorname{sen}^2\theta\, e^{i2\phi}$
			$\psi_{32-2} = \frac{1}{162}\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \rho^2 e^{-\rho/3} \operatorname{sen}^2\theta\, e^{-i2\phi}$

22.2.3 Recapitulación sobre el átomo de hidrógeno

El átomo de hidrógeno está compuesto de dos partículas, un protón y un electrón. Para describir el estado mecánico de este sistema se necesitan seis coordenadas y seis momentos lineales, tres para cada partícula. Las seis coordenadas de un sistema de este tipo pueden transformarse siempre en tres coordenadas del centro de masa y tres coordenadas internas. Una vez realizado esto, la ecuación de Schrödinger se separa en dos ecuaciones independientes, la primera incluye únicamente las coordenadas del centro de masa y la energía traslacional del átomo como un todo. Como la parte traslacional no nos interesa, la ignoraremos. El resto de la ecuación incluye las coordenadas internas del átomo y la energía interna. Son esta energía y esta parte de la descripción lo que interesa. Nos referimos a esta energía simplemente como a la energía del átomo.

Las coordenadas internas son las coordenadas esféricas comunes r, θ y ϕ; en la figura 21.7 se indican en relación con las coordenadas cartesianas. El núcleo está en el origen, r es la distancia entre el núcleo y el electrón, θ es el ángulo entre el eje z y el radio vector que une el núcleo con el electrón, y ϕ es el ángulo entre el eje $+x$ y la proyección del radio vector sobre el plano xy. La energía potencial, resultante de la atracción eléctrica de las cargas $+e$ del núcleo y $-e$ del electrón, es $-e^2/4\pi\epsilon_0 r$. La ecuación de Schrödinger puede resolverse para ψ como una función de las coordenadas r, θ y ϕ. Las funciones de onda que resultan al resolver estas ecuaciones describen estados del átomo de hidrógeno.

Para que las soluciones de la ecuación de Schrödinger tengan sentido físico, deben introducirse ciertos enteros, números cuánticos. Al igual que en el caso de la partícula en una caja, estos enteros aparecen debido a las restricciones que se asignan al sistema. Por ejemplo, si la densidad probabilística $|\psi|^2$ debe tener un valor único en cada punto del espacio, la descripción de ψ deberá tener el mismo valor para $\phi = 2\pi$ y para $\phi = 0$, ya que estos valores de ϕ corresponden al mismo conjunto de puntos en el espacio. Esta restricción, junto con la forma de la ecuación, exige que la dependencia de ψ respecto a ϕ sea de la forma $e^{im\phi}$ o $e^{-im\phi}$, donde m es un entero. La exigencia de que la densidad probabilística sea finita en cualquier parte, implica la introducción de otros dos enteros, n y l. Está claro que no podemos tener una probabilidad infinita de encontrar al electrón en cualquier punto del espacio.

La descripción final, $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ o, de forma más concisa, ψ_{nlm}, es una función de las coordenadas r, θ y ϕ, y de los números cuánticos n, l y m. Como ψ_{nlm} depende de los enteros mediante una relación única, los enteros por sí mismos constituyen una descripción abreviada y conveniente del sistema. Conociendo los enteros, podemos establecer ψ_{nlm} mediante una tabla como la 22.2, si la necesitamos. En la mayoría de los casos utilizaremos únicamente los números cuánticos para describir el sistema.

22.3 SIGNIFICADO DE LOS NUMEROS CUANTICOS EN EL ATOMO DE HIDROGENO

22.3.1 El número cuántico principal

El entero n, el número cuántico principal, describe la energía del átomo de hidrógeno mediante la ecuación

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}\right) = -\left(\frac{1}{2n^2}\right)E_h, \qquad (22.14)$$

con los valores permitidos $n = 1, 2, 3, \ldots$ En la ecuación (22.14), a_0 es el primer radio de Bohr y E_h es la energía de Hartree definida por $E_h = e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$. (En problemas atómicos y moleculares es conveniente expresar las energías como múltiplos de la energía de Hartree.) Las energías dadas por la ecuación (22.14) son las mismas que las dadas por los cálculos iniciales de Bohr [Ec. (19.22)]. Sin embargo, en el modelo de Schrödinger, n no tiene nada que ver directamente con el momento angular, mientras que en el modelo de Bohr, n era en principio una medida del momento angular del sistema. Esta diferencia de interpretación no debe olvidarse.

La energía del átomo de hidrógeno está cuantizada, de forma que tiene un sistema de niveles energéticos. La energía permisible más baja es la correspondiente a $n = 1$ en la ecuación (22.14).

$$-\tfrac{1}{2}E_h = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = -2{,}17872 \times 10^{-18}\ \text{J}.$$

Las energías permitidas son entonces $-\frac{1}{2}E_h$, $-\frac{1}{8}E_h$, $-\frac{1}{18}E_h$, $-\frac{1}{32}E_h$, ... Los niveles de energía y las posibles transiciones entre ellos se muestran en la figura 22.1.

Al realizar una transición entre un estado energético alto y uno bajo, el átomo emite un cuanto de luz que tiene una frecuencia determinada por $h\nu = \Delta E$, donde ΔE es la diferencia de energía entre los dos estados. El espectro del átomo consta, por tanto, de series de líneas con frecuencias correspondientes a los valores posibles de las diferencias de energía, representadas en la figura 22.1 por la longitud de las flechas. En el espectro hay varias series de líneas. Partiendo de la ecuación (22.14), la forma general de la diferencia de energía entre dos estados es

$$\Delta E = h\nu_{nk} = \tfrac{1}{2}E_h\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2}\right). \qquad \textbf{(22.15)}$$

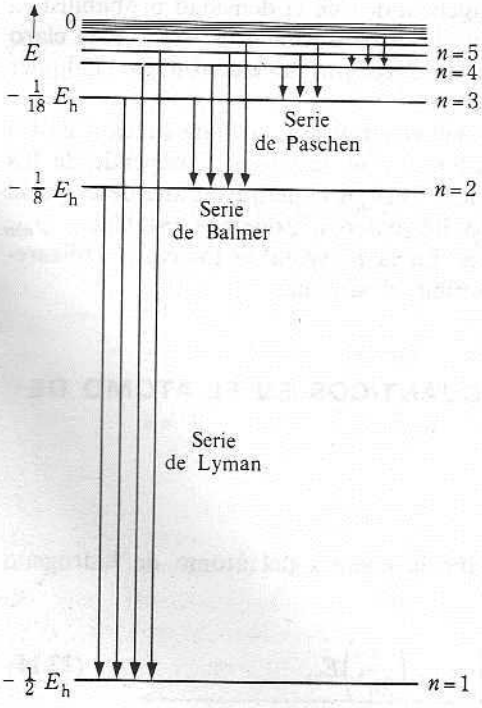


Fig. 22.1 Niveles energéticos en el átomo de hidrógeno.

Esta es equivalente a la fórmula de Rydberg [Ec. (19.16)].

Las transiciones desde los estados superiores hasta el estado fundamental, $n = 1$, implican diferencias grandes de energía; la serie de líneas de Lyman se encuentra en la región ultravioleta del espectro. Las transiciones desde estados más altos hasta el nivel $n = 2$, implican diferencias de energía más pequeñas; la serie de líneas de Balmer se encuentra en la parte visible y ultravioleta cercano del espectro. Las transiciones al nivel $n = 3$ producen la serie de líneas de Paschen en el infrarrojo. Las transiciones a $n = 4$ y $n = 5$ determinan las series de Brackett y Pfund en el infrarrojo lejano. Obsérvese que cuando las transiciones a cualquier nivel particular se presentan entre niveles muy elevados, la diferencia de energía y, por consiguiente, la frecuencia casi no varían. Las líneas del espectro se aproximan entre sí y tienden a un límite de la serie.

Si un átomo de hidrógeno absorbe luz, sólo serán absorbidas aquellas frecuencias que concuerdan con las diferencias energéticas permitidas. Los espectros de emisión y de absorción tienen, por tanto, las mismas líneas. La absorción de un cuanto provocará que el átomo de hidrógeno pase de un nivel energético permitido a otro.

22.3.2 El número cuántico azimutal

El entero l, número cuántico azimutal, describe el momento angular total del átomo de hidrógeno mediante la ecuación

$$M^2 = l(l + 1)\hbar^2, \tag{22.16}$$

con valores admitidos $l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$; M^2 es el cuadrado del momento angular total. El número cuántico principal n puede tomar cualquier valor entero positivo, diferente de cero; por el contrario, l puede ser cero y no puede exceder de $n - 1$. Es costumbre designar los valores de l por letras; la correspondencia es

Valor de l	0	1	2	3	4	5
Letra correspondiente	s	p	d	f	g	h

(Las letras *s*, *p*, *d* y *f* se adoptaron según las iniciales de las palabras *s*harp (nítido), *p*rincipal, *d*iffuse (difuso) y *f*undamental; palabras que se utilizaron originalmente para describir líneas y series en los espectros.) A partir de $l = 3$, la designación por letras es alfabética. Las combinaciones posibles de los valores de n y l desde $n = 1$ hasta $n = 4$ son:

Valor de n	1	2		3			4			
Valor de l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
Notación	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$

La notación de la tercera línea es la que se emplea comúnmente para la combinación particular de valores de n y l; el número corresponde al valor de n, la letra a la designación del valor de l.

Cuando se verifica la transición de un estado a otro en la emisión o absorción de radiación, existe una restricción sobre l, denominada regla de selección. El valor de l debe cambiar en ± 1. Así, si un átomo de hidrógeno en el estado fundamental, estado $1s$, absorbe radiación para pasar al nivel $n = 2$, debe alcanzar finalmente el estado $2p$.

Cualquier otra transición entre los niveles 1 y 2 es impedida por la regla de selección. La existencia de las reglas de selección ayuda bastante en la interpretación de espectros.

Aunque conocemos la magnitud del momento angular total por la ecuación (22.16), no conocemos el signo. Por consiguiente, la orientación del vector momento angular está indefinida, de tal manera que la orientación de la órbita está también indefinida.

Comparemos los valores del momento angular según los modelos de Bohr y de Schrödinger:

$$\begin{aligned} &\text{Bohr:} && M^2 = n^2\hbar^2, && n = 1, 2, \ldots \\ &\text{Schrödinger:} && M^2 = l(l+1)\hbar^2, && l = 0, 1, 2, \ldots \end{aligned}$$

(A propósito, el modelo de Bohr-Sommerfeld necesitaba el valor de Schrödinger para el momento angular.) En el átomo de Bohr, el momento angular tenía siempre un valor diferente de cero, mientras que en la teoría moderna el momento angular es cero en los estados s para los cuales $l = 0$. La ausencia del momento angular en los estados s hace imposible imaginar el movimiento del electrón en estos estados, en función del movimiento orbital clásico. Es mejor no intentarlo. Donde proceda visualizarlo, se describe el movimiento electrónico *como si* se moviera en una órbita clásica; esta descripción se acepta por analogía y no en un sentido literal.

22.3.3 El número cuántico magnético

El entero m, número cuántico magnético, describe la componente z del momentum angular M_z mediante la ecuación

$$M_z = m\hbar, \tag{22.17}$$

con los valores admitidos $m = -l, -l+1, -l+2, \ldots, -1, 0, +1, +2, \ldots, +l$. Cualquier valor entero entre $-l$ y $+l$, incluyendo cero, es permitido para m. Existen $2l+1$ valores de m para un valor dado de l. Si $l = 0$, $m = 0$. Pero si $l = 1$, m puede ser $-1, 0, +1$. Si $l = 2$, m puede ser $-2, -1, 0, +1, +2$. Para la absorción o emisión de un cuanto de luz, las reglas de selección exigen que $\Delta m = 0$, o $\Delta m = \pm 1$.

22.4 DISTRIBUCION DE PROBABILIDAD DE LA NUBE ELECTRONICA EN EL ATOMO DE HIDROGENO

22.4.1 Distribución de probabilidad en estados *s*

Las condiciones del principio de incertidumbre imponen la visualización del átomo de hidrógeno como un núcleo metido en una «nube» de carga negativa. Esta nube electrónica tiene diferente forma en los diferentes estados del átomo. Para descubrir la forma de la nube, calculamos la densidad probabilística, $|\psi_{nlm}|^2$, para el estado en cuestión.

Para el estado fundamental, 1s, del átomo de hidrógeno, la función de onda es:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0}. \tag{22.18}$$

Esta ecuación muestra que en el estado 1s, la función de onda y la densidad probabilística

son independientes de los ángulos θ y ϕ. Por consiguiente, la nube electrónica es esféricamente simétrica. Si $P(r)$ es la densidad probabilística, entonces

$$P_{1s}(r) = \psi_{1s}^2 = \frac{e^{-2r/a_0}}{\pi a_0^3}. \tag{22.19}$$

Esta función se muestra en la figura 22.2(a). La densidad probabilística es alta en las cercanías del núcleo y disminuye rápidamente a medida que r aumenta. Como cerca del núcleo el volumen es muy pequeño, la cantidad total de la nube cerca del núcleo es muy pequeña. ¿Qué cantidad de la nube está comprendida entre los casquetes esféricos limitados por las esferas de radios r y $r + dr$?

El volumen de este casquete esférico es $dV_{\text{casq}} = 4\pi r^2\, dr$, y entonces la cantidad de nube encerrada en el casquete será $P_{1s}(r)4\pi r^2\, dr$. La función $4\pi r^2 P(r) = f(r)$ es la función de distribución radial:

$$f_{1s}(r) = 4\pi r^2 P_{1s}(r) = \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-2r/a_0}. \tag{22.20}$$

La función de distribución radial es la probabilidad total de encontrar al electrón en el casquete esférico (Fig. 22.2b). En el estado 1s, la probabilidad de encontrar al electrón es máxima en el casquete esférico de radio a_0, el radio de la primera órbita de Bohr. La probabilidad de encontrar al electrón en un casquete esférico cercano al núcleo es muy pequeña, como lo es la de encontrarlo muy lejos del núcleo.

La distancia del electrón al núcleo en el estado 1s puede calcularse mediante el teorema de los valores esperados [Ec. (20.7)]. Para un estado s, el elemento de volumen puede tomarse como el de un casquete esférico; el operador de r es simplemente la multiplicación de la función de onda por r, y obtenemos

$$\langle r_{1s} \rangle = \int \psi_{1s} r \psi_{1s}\, d\tau = \int \psi_{1s} r \psi_{1s}\, d\tau.$$

Reemplazando los valores de ψ_{1s} y el elemento de volumen, tenemos

$$\langle r_{1s} \rangle = \frac{a_0}{4} \int_0^\infty \left(\frac{2r}{a_0}\right)^3 e^{-2r/a_0}\, d\left(\frac{2r}{a_0}\right) = \frac{a_0}{4}\, 3! = \tfrac{3}{2} a_0. \tag{22.21}$$

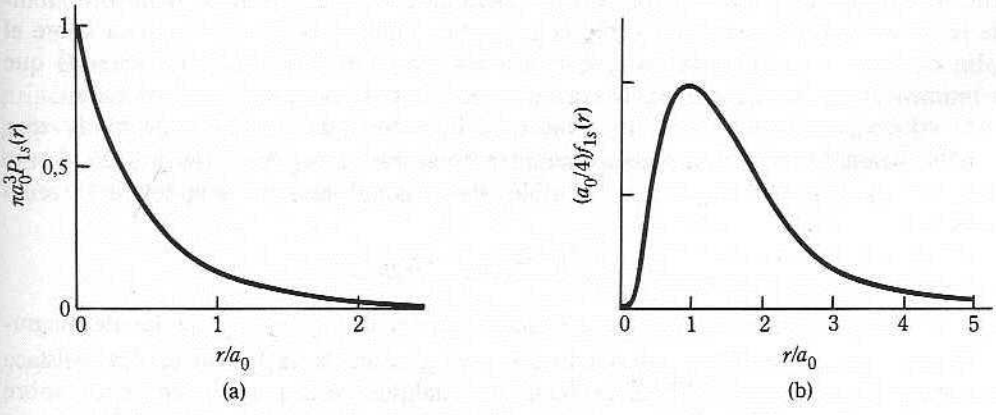


Fig. 22.2 Estado 1s para el átomo de hidrógeno. (a) Densidad probabilística. (b) Función de distribución radial.

Por el mismo método, usando la función de onda apropiada, puede demostrarse que para cualquier estado s de número cuántico principal n,

$$\langle r_{ns} \rangle = \tfrac{3}{2} a_0 n^2. \tag{22.22}$$

En estados con valores más grandes de n (mayores energías) la distancia promedio del electrón al núcleo es también más grande. Esto es evidente en la figura 22.3, que muestra la función de distribución radial para el hidrógeno en los estados $1s$, $2s$ y $3s$. Obsérvese también que cuando n aumenta, la función de distribución se hace «borrosa», lo que se debe a los valores grandes de la energía cinética en estos estados.

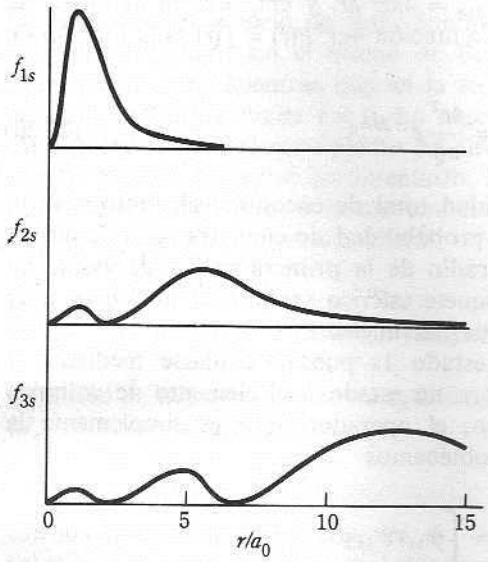


Fig. 22.3 Función de distribución radial para los estados $1s$, $2s$ y $3s$.

22.4.2 Distribución de probabilidad en estados con momento angular

En los estados con momento angular, la componente z tiene un valor preciso. Este hecho significa, de acuerdo con el principio de incertidumbre, que el ángulo de orientación del electrón respecto al eje z está completamente indefinido. El electrón tiene igual probabilidad de tener cualquier orientación sobre el eje z. Por tanto, la nube es simétrica sobre el eje z. En contraste con los estados s, que son esféricamente simétricos, los estados que tienen momento angular tienen simetría axial, asociada por convención con el eje z.

Para concretar, consideremos los estados p. En estos estados, $l = 1$, de modo que, según la ecuación (22.16), el momento angular total es $M = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$. Como m puede ser -1, 0 ó $+1$, los valores posibles de la componente z son, según la ecuación (22.17),

$$M_z = -\hbar, \qquad 0, \qquad +\hbar.$$

La figura 22.4(a) ilustra las orientaciones posibles del vector momento angular de magnitud $\sqrt{2}\hbar$, para los cuales $M_z = -\hbar$. Cualquier vector sobre la superficie cónica satisface esta condición. En la figura 22.4(b) es evidente que cualquier vector que se encuentre sobre el plano xy tiene $M_z = 0$. Cualquier vector de la superficie cónica de la figura 22.4(c) tiene $M_z = +\hbar$.

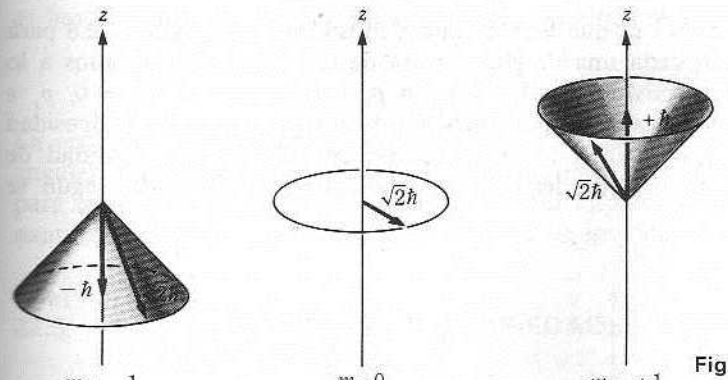


Fig. 22.4 Componentes z del momento angular para $l = 1$. (a) $m = -1$. (b) $m = 0$. (c) $m = +1$.

Las distribuciones de densidad de carga correspondientes se ilustran en la figura 22.5. Obsérvese que para una componente z grande, positiva o negativa, la nube se desplaza hacia el plano xy. Si $M_z = 0$, la densidad de la nube se hace cero en el plano xy. La única distinción que puede hacerse entre la nube correspondiente a $M_z = +\hbar$ y $-\hbar$, es de suponer que para $M_z = -\hbar$ la rotación del electrón es en la dirección de las agujas del reloj, mientras que para $M_z = +\hbar$ la rotación es en la dirección opuesta.

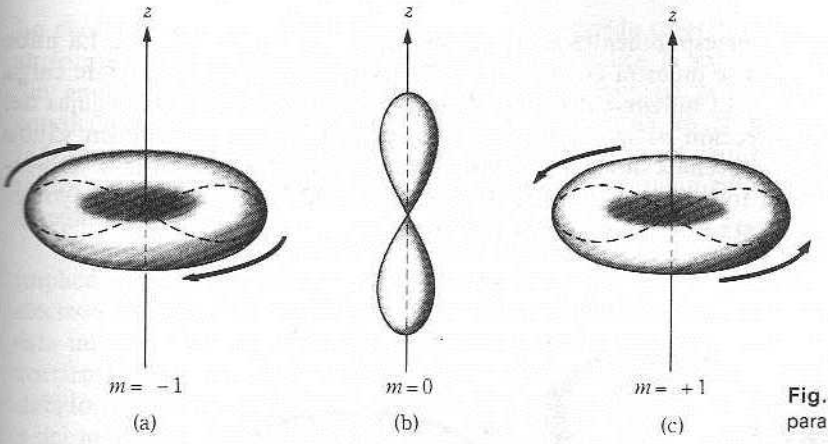


Fig. 22.5 Nubes de carga para los estados p.

Como no podemos distinguir las formas de las nubes para $m = \pm 1$, usamos el principio de superposición para construir nuevas descripciones. Sean las funciones usadas p designadas por los valores apropiados de m; es decir, p_{+1} y p_{-1}. Tomando las combinaciones lineales de estas descripciones, obtenemos las nuevas, que designamos por p_x y p_y. El procedimiento se muestra en la tabla 22.3.

Tabla 22.3

Descripción usada	Descripción nueva	Relación entre la usada y la nueva
$p_{+1}(m = +1)$	p_x	$p_x = \frac{1}{2}\sqrt{2}(p_{+1} + p_{-1})$
$p_{-1}(m = -1)$	p_y	$p_y = -i\frac{1}{2}\sqrt{2}(p_{+1} - p_{-1})$
$p_0(m = 0)$	p_z	$p_z = p_0$

La ventaja de la descripción nueva es que las tres nubes mostradas en la figura 22.6 para p_x, p_y, p_z parecen equivalentes; cada una de ellas consta de dos lóbulos localizados a lo largo de los ejes x, y y z, respectivamente. La función p_x corresponde a $M_x = 0$, p_y a $M_y = 0$ y p_z a $M_z = 0$. Para cada una de las funciones p en la descripción nueva, la densidad máxima de probabilidad se encuentra a lo largo del eje en cuestión. La densidad de probabilidad es cero en los planos coordenados perpendiculares al eje dado, según se muestra en la figura 22.6.

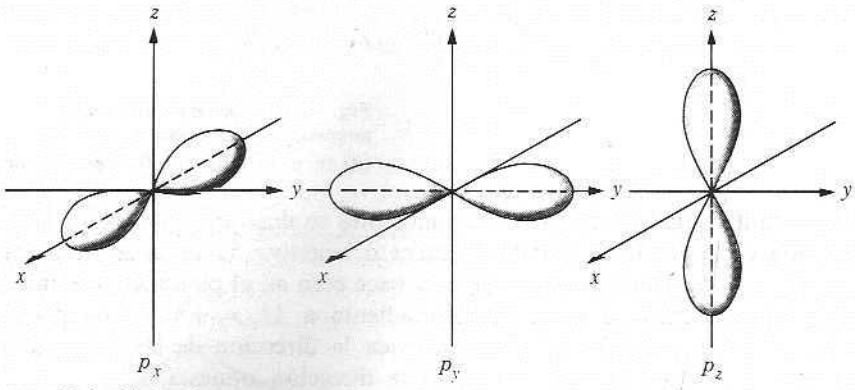


Fig. 22.6 Nubes de carga para p_x, p_y y p_z.

Hay cinco estados d correspondientes a los valores $m = -2, -1, 0, +1, +2$. La nube de carga para estos estados se muestra en la figura 22.7. La apariencia de la nube de carga para d_{+2} es análoga a d_{-2}. El movimiento es en dirección contraria a la de las agujas del reloj para d_{+2} y en la dirección de las agujas del reloj para d_{-2}; esto es también válido para d_{+1} y d_{-1}. No necesitaremos descripciones alternativas para las funciones d. Obsérvese la simetría axial para todos los valores de m en la figura 22.7 y que cuanto mayor es el valor de m, más cerca está la nube de carga del plano xy.

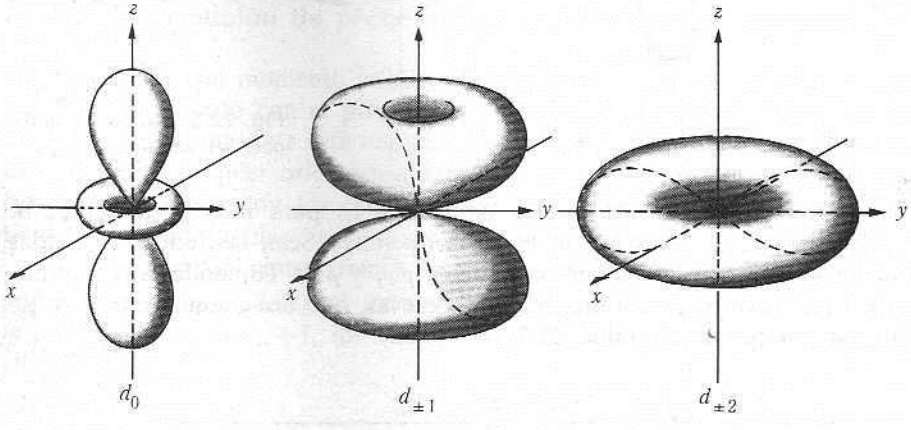


Fig. 22.7 Nubes de carga en los estados d.

Podemos comparar la extensión de estas nubes de carga en el espacio, calculando para el estado en cuestión la distancia promedio del electrón al núcleo. Mediante la función de onda apropiada, realizamos el cálculo de la misma manera que para obtener $\langle r_{1s} \rangle$ en la ecuación (22.21). Omitimos los detalles tediosos y damos sólo el resultado, que

es bastante sencillo. La distancia promedio del electrón al núcleo depende sólo de n y l:

$$\langle r_{nl} \rangle = \tfrac{1}{2}a_0[3n^2 - l(l+1)]. \tag{22.23}$$

La ecuación (22.23) muestra que para un valor específico de n en estados con momento angular alto, valores altos de l, la distancia promedio del electrón al núcleo es menor que para estados de momento angular bajo. Como veremos después, esta es la razón determinante que explica la gran similitud química de los elementos denominados tierras raras.

22.5 ESPIN ELECTRONICO Y PROPIEDADES MAGNETICAS DE LOS ATOMOS

Antes del desarrollo de la ecuación de Schrödinger, Uhlenbeck y Goudsmit demostraron que podían explicarse ciertas características complicadas de los espectros atómicos si el electrón tuviese un momento angular intrínseco. Sin tomar la analogía demasiado en serio, podemos imaginar al electrón como una pequeña bola de carga negativa que está girando sobre su eje. Si el cuadrado del momento angular total del espín es $M^2_{\text{espín}} = s(s+1)/\hbar^2$, y si $s = \frac{1}{2}$, quedan explicados los datos experimentales. La componente z del momento angular del espín tiene el valor

$$M_{z\,(\text{espín})} = m_s\hbar. \tag{22.24}$$

La cantidad m_s es el *número cuántico del espín;* puede tener sólo los valores $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. En su forma usual, la ecuación de Schrödinger no indica la existencia del espín del electrón. Sin embargo, Dirac demostró que si la amoldamos en una forma que satisfaga ciertas condiciones de la teoría de la relatividad, aparecerán en la solución para el átomo de hidrógeno cuatro números cuánticos, siendo el cuarto el número cuántico del espín. Por tanto, el espín es una parte coherente de la teoría fundamental y no se ha incluido para arreglar las cosas.

Si el electrón gira sobre su propio eje, el hecho de que esté cargado eléctricamente implica que hay un flujo de corriente alrededor del eje. Este flujo de corriente imprime al electrón un momento magnético, al igual que el flujo de corriente en una bobina genera en ésta un momento magnético. El momento magnético es perpendicular al plano del flujo de corriente, por lo que es paralelo al vector del momento angular, pero en dirección opuesta, debido a la carga negativa del electrón. De acuerdo con la ecuación (22.24), la componente z del momento angular del espín puede ser $+\frac{1}{2}\hbar$ o $-\frac{1}{2}\hbar$. En consecuencia, la componente z del momento magnético puede tener cualquiera de dos valores correspondientes, $-\mu_B$ o $+\mu_B$, donde μ_B, el magnetón de Bohr, es una unidad natural de momento magnético. El momento magnético del electrón hizo posibles las primeras observaciones de la propiedad del espín.

Si el momento angular orbital de un átomo no es cero, $l \neq 0$, entonces el átomo tendrá un momento magnético orbital, además de un momento magnético causado por el espín del electrón. En estados con momento angular, el movimiento electrónico constituye una corriente que fluye alrededor del átomo, lo que produce el momento magnético. La componente z del momento magnético orbital es proporcional a la componente z del momento angular y es igual a $-m\mu_B$; por esta razón, m se denomina número cuántico magnético.

A dos electrones en un átomo que difieren únicamente en el valor del número cuántico de espín se les denomina electrones *pareados.* La componente z del momento angular del espín del segundo electrón es igual y de signo opuesto a la del primer electrón.

La componente z del momento angular del espín resultante para el par electrónico es la suma $\frac{1}{2}\hbar + (-\frac{1}{2}\hbar) = 0$; por tanto, el par de electrones no tiene momento angular de espín neto ni momento magnético sobre ningún eje. El pareamiento de los espines suele indicarse mediante flechas, $\uparrow\downarrow$, que representan los números cuánticos de espín, m_s, de los electrones. Una flecha que apunte hacia arriba representa un electrón con $m_s = +\frac{1}{2}$; una flecha que apunte hacia abajo representa un electrón con $m_s = -\frac{1}{2}$.

De forma similar, el momento angular orbital neto de cualquier subcapa llena es cero. En primer lugar, el momento angular orbital de un nivel s es cero por definición. En un grupo de niveles p, los valores posibles de m son -1, 0, $+1$. Si colocamos un par de electrones en cada uno de estos niveles p, entonces dos electrones tienen $m = -1$, dos tienen $m = +1$ y dos tienen $m = 0$. La componente z resultante de todo esto es cero, ya que $2(-1) + 2(0) + 2(+1) = 0$. Una subcapa llena no tiene componente neta de momento angular orbital alrededor de ningún eje determinado, por lo que no contribuye al momento magnético debido al movimiento orbital.

El momento magnético de un átomo se debe por completo a subcapas parcialmente llenas y espines no pareados. Las subcapas completas no contribuyen al momento magnético permanente de un átomo. A este respecto debemos señalar que la gran mayoría de las moléculas tienen un número par de electrones cuyos espines en el estado básico están todos pareados. Usualmente las subcapas también están completas de manera que no hay contribución al momento magnético del movimiento orbital. Es raro que una molécula tenga un momento magnético permanente; la existencia de un momento magnético permanente en una molécula es una clave importante de su estructura electrónica.

22.6 ESTRUCTURA DE LOS ATOMOS COMPLEJOS

Empleando como guía el átomo de hidrógeno, supondremos que cualquier electrón en un átomo complejo (un átomo complejo es un átomo con más de un electrón) puede describirse mediante un conjunto de cuatro números cuánticos n, l, m, m_s. También suponemos que el sistema de niveles energéticos en un átomo complejo es, en general, semejante al del átomo de hidrógeno. Usualmente, nuestra atención se centrará en el estado de más baja energía del átomo, el estado fundamental. Conviene señalar que nos referimos a la estructura del átomo aislado; por ejemplo, a la estructura de un átomo de sodio aislado, y no a la de un átomo de sodio en sodio metálico, donde hay gran cantidad de átomos muy próximos.

Si el electrón está en el estado 1s, el átomo de hidrógeno está en su estado de energía más bajo. En un átomo polielectrónico como el carbono (seis electrones) o el sodio (once electrones) no parecería ilógico que todos los electrones estuvieran en el nivel 1s, dando, por tanto, la menor energía posible para el átomo. Podríamos denotar a esa estructura para el carbono mediante el símbolo $1s^6$ y para el sodio $1s^{11}$. Este resultado es erróneo, pero según lo explicado hasta ahora, no hay razón aparente para que lo sea. La razón está dada por un postulado independiente y fundamental de la mecánica cuántica, el principio de exclusión de Pauli: *dos electrones no pueden tener el mismo conjunto de cuatro números cuánticos.* Sólo hay dos conjuntos de cuatro números cuánticos para el nivel 1s; en el orden $(nlm|m_s)$, estos conjuntos son $(100|\frac{1}{2})$ y $(100|-\frac{1}{2})$. Si se colocan más de dos electrones en el nivel 1s, por lo menos uno de esos conjuntos estaría repetido, situación prohibida por el principio de Pauli. Partiendo de esa base, está claro por qué son incorrectas las estructuras $1s^6$ para el carbono y $1s^{11}$ para el sodio.

El principio de construcción (*Aufbau Prinzip*) para la estructura electrónica de los átomos complejos, es como sigue:

1. Cada electrón en un átomo complejo está descrito por un conjunto de cuatro números cuánticos, los mismos empleados para describir los estados del átomo de hidrógeno.
2. La disposición relativa de los niveles de energía en el átomo complejo es aproximadamente la misma que en el átomo de hidrógeno. Para construir la estructura del átomo complejo, los electrones están dispuestos en los niveles mínimos de energía posibles, observando la restricción impuesta por el principio de Pauli.

Dividimos los niveles en *capas*, niveles con el mismo valor del número cuántico principal, y *subcapas*, los de una capa con el mismo número cuántico azimutal. Para un valor específico de l, existen $2l + 1$ valores de m; para un valor específico de m, el electrón puede tener dos valores de m_s. Por ende, hay $2(2l + 1)$ combinaciones distintas de m y m_s. Este es el número máximo de electrones permitidos en cualquier subcapa. Para una subcapa s, $l = 0$, por tanto, sólo dos electrones pueden ocupar la subcapa. Para una subcapa p, $l = 1$, y se requieren seis electrones para llenarla. Diez electrones llenan una subcapa d, $l = 2$, y así sucesivamente. La capa con $n = 1$, es la capa K; con $n = 2$, la L; con $n = 3$, la M, y así sucesivamente. En la tabla 22.4 se indica el número de electrones requerido para llenar las capas; los números 2, 8, 18, 32, ... de la última columna, están dados por $2n^2$, donde n es el número cuántico principal. Los números en esta famosa secuencia indican el número de elementos en los periodos de la tabla periódica.

Tabla 22.4

Valor de n	Subcapas presentes	Número de electrones en la capa llena
1 (capa K)	s	2
2 (capa L)	s, p	$2 + 6 = 8$
3 (capa M)	s, p, d	$2 + 6 + 10 = 18$
4 (capa N)	s, p, d, f	$2 + 6 + 10 + 14 = 32$

El número de electrones en una subcapa se indica mediante el índice superior del símbolo de la subcapa. Aplicando los principios descritos anteriormente, escribimos las configuraciones del hidrógeno y del helio en la forma siguiente:

$$\text{H: } 1s, \qquad \text{He: } 1s^2.$$

En el caso del helio, la capa K está completa. Los electrones siguientes deben ir en la capa con $n = 2$. Se trata de saber qué subcapa, la $2s$ o la $2p$, se ocupa primero. En el átomo de hidrógeno, la energía de esas subcapas es la misma. Pero en los átomos complejos, la energía depende tanto de l como de n. Para un valor específico de n, el orden de los subniveles es s, p, d, ..., donde s tiene la energía mínima. Así, en el litio, el nivel $2s$ es inferior al $2p$ y la estructura es Li: $1s^2 2s$. A continuación del Li tenemos Be: $1s^2 2s^2$. Entonces, en los seis elementos siguientes se llena la subcapa $2p$; B: $1s^2 2s^2 2p$; C: $1s^2 2s^2 2p^2$, y así hasta el neón; Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$. Con el neón se llena la capa L. Atomos como el helio y el neón, que tienen capas electrónicas completas, son químicamente inertes. El grupo completo de ocho electrones $ns^2 np^6$, el octeto, es la configuración de los gases inertes (excepto He) y es siempre una configuración químicamente estable. La estabilidad de esta configuración es una de las bases para las reglas de Lewis sobre la valencia química.

En la tabla 22.5 se muestra la configuración electrónica de todos los elementos, siguiendo el orden del número de electrones del átomo. El estudio de la tabla muestra de

Tabla 22.5
Configuraciones electrónicas de los átomos en fase gaseosa

1	H	$1s$
2	He	$1s^2$
3	Li	He $2s$
4	Be	He $2s^2$
5	B	He $2s^2\ 2p$
6	C	He $2s^2\ 2p^2$
7	N	He $2s^2\ 2p^3$
8	O	He $2s^2\ 2p^4$
9	F	He $2s^2\ 2p^5$
10	Ne	He $2s^2\ 2p^6$
11	Na	Ne $3s$
12	Mg	Ne $3s^2$
13	Al	Ne $3s^2\ 3p$
14	Si	Ne $3s^2\ 3p^2$
15	P	Ne $3s^2\ 3p^3$
16	S	Ne $3s^2\ 3p^4$
17	Cl	Ne $3s^2\ 3p^5$
18	Ar	Ne $3s^2\ 3p^6$
19	K	Ar $4s$
20	Ca	Ar $4s^2$
21	Sc	Ar $3d\ 4s^2$
22	Ti	Ar $3d^2\ 4s^2$
23	V	Ar $3d^3\ 4s^2$
24	Cr	Ar $3d^5\ 4s$
25	Mn	Ar $3d^5\ 4s^2$
26	Fe	Ar $3d^6\ 4s^2$
27	Co	Ar $3d^7\ 4s^2$
28	Ni	Ar $3d^8\ 4s^2$
29	Cu	Ar $3d^{10}\ 4s$
30	Zn	Ar $3d^{10}\ 4s^2$
31	Ga	Ar $3d^{10}\ 4s^2\ 4p$
32	Ge	Ar $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$
33	As	Ar $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$
34	Se	Ar $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$
35	Br	Ar $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$
36	Kr	Ar $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$
37	Rb	Kr $5s$
38	Sr	Kr $5s^2$
39	Y	Kr $4d\ 5s^2$
40	Zr	Kr $4d^2\ 5s^2$
41	Nb	Kr $4d^4\ 5s$
42	Mo	Kr $4d^5\ 5s$
43	Tc	Kr $4d^6\ 5s$
44	Ru	Kr $4d^7\ 5s$
45	Rh	Kr $4d^8\ 5s$
46	Pd	Kr $4d^{10}$
47	Ag	Kr $4d^{10}\ 5s$
48	Cd	Kr $4d^{10}\ 5s^2$
49	In	Kr $4d^{10}\ 5s^2\ 5p$
50	Sn	Kr $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^2$
51	Sb	Kr $4d^{10}\ 4s^2\ 5p^3$
52	Te	Kr $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^4$
53	I	Kr $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$
54	Xe	Kr $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$
55	Cs	Xe $6s$
56	Ba	Xe $6s^2$
57	La	Xe $5d\ 6s^2$
58	Ce	Xe $4f^2\ 6s^2$
59	Pr	Xe $4f^3\ 6s^2$
60	Nd	Xe $4f^4\ 6s^2$
61	Pm	Xe $4f^5\ 6s^2$
62	Sm	Xe $4f^6\ 6s^2$
63	Eu	Xe $4f^7\ 6s^2$
64	Gd	Xe $4f^7\ 5d\ 6s^2$
65	Tb	Xe $4f^9\ 6s^2$
66	Dy	Xe $4f^{10}\ 6s^2$
67	Ho	Xe $4f^{11}\ 6s^2$
68	Er	Xe $4f^{12}\ 6s^2$
69	Tm	Xe $4f^{13}\ 6s^2$
70	Yb	Xe $4f^{14}\ 6s^2$
71	Lu	Xe $4f^{14}\ 5d\ 6s^2$
72	Hf	Xe $4f^{14}\ 5d^2\ 6s^2$
73	Ta	Xe $4f^{14}\ 5d^3\ 6s^2$
74	W	Xe $4f^{14}\ 5d^4\ 6s^2$
75	Re	Xe $4f^{14}\ 5d^5\ 6s^2$
76	Os	Xe $4f^{14}\ 5d^6\ 6s^2$
77	Ir	Xe $4f^{14}\ 5d^9$
78	Pt	Xe $4f^{14}\ 5d^9\ 6s$
79	Au	Xe $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s$
80	Hg	Xe $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2$
81	Tl	Xe $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p$
82	Pb	Xe $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^2$
83	Bi	Xe $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$
84	Po	Xe $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^4$
85	At	Xe $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^5$
86	Rn	Xe $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^6$
87	Fr	Rn $7s$
88	Ra	Rn $7s^2$
89	Ac	Rn $6d\ 7s^2$
90	Th	Rn $6d^2\ 7s^2$
91	Pa	Rn $5f^2\ 6d\ 7s^2$
92	U	Rn $5f^3\ 6d\ 7s^2$
93	Np	Rn $5f^4\ 6d\ 7s^2$
94	Pu	Rn $5f^6\ 7s^2$
95	Am	Rn $5f^7\ 7s^2$
96	Cm	Rn $5f^7\ 6d\ 7s^2$
97	Bk	Rn $5f^8\ 6d\ 7s^2$
98	Cf	Rn $5f^{10}\ 7s^2$
99	Es	Rn $5f^{11}\ 7s^2$
100	Fm	Rn $5f^{12}\ 7s^2$
101	Md	Rn $5f^{13}\ 7s^2$

inmediato que los átomos con comportamiento químico similar tienen configuración electrónica exterior similar. Por ejemplo, todos los metales alcalinos tienen la configuración *ns* después de llenar una capa de ocho electrones. Los metales nobles tienen la configuración $(n-1)d^{10}ns$; el electrón solitario *s* está después de una subcapa *d* completamente ocupada y no después de una capa s^2p^6. Esto le da a los metales nobles propiedades características diferentes a las de los alcalinos. De la misma manera, podemos ver otras similitudes; por ejemplo, en los halógenos, los gases inertes, etc.

Podemos hacer algunas consideraciones respecto a la tabla 22.5. El argón tiene la configuración $1s^22s^22p^63s^23p^6$. Por lógica, sería de esperar que la subcapa 3*d* comenzara a ocuparse con el elemento siguiente al argón. No obstante, las interacciones de los electrones dan al nivel 4*s* una energía menor que la 3*d*, de modo que el nivel 4*s* se ocupa primero con los electrones de los elementos potasio y calcio; luego, los niveles 3*d* empiezan a llenarse con los *elementos de transición*, del escandio al níquel. Los elementos de transición tienen una subcapa *d* parcialmente ocupada. Un fenómeno similar se presenta después del criptón; primero empieza a ocuparse el nivel 5*s*, luego el 4*d*. La subcapa 4*f* no se ocupa hasta que no estén completos los niveles 5*s*, 5*p* y 6*s*. Después del bario, el nivel 5*d* adquiere un electrón con el lantano. Luego, el nivel 4*f* es ocupado por 14 electrones en los *elementos de transición interna*, del cerio al lutecio, las tierras raras. Los elementos de transición interna tienen *dos* subcapas internas parcialmente ocupadas, la 5*d* y la 4*f*.

En un nivel alto momento angular como el nivel *f*, $l = 3$, el electrón está mucho más cerca del núcleo que los otros electrones con el mismo número cuántico principal, como ilustra la ecuación (22.23). En el lantano y los catorce elementos siguientes, las tierras raras, el alto valor de *l* y el bajo valor del número cuántico principal, $n = 4$, comparado con $n = 6$ en la capa de valencia, contribuyen a enterrar los electrones 4*f* en el interior del átomo. Como resultado, los electrones exteriores que dan al átomo sus propiedades químicas no son muy afectados por el número de electrones *f* presente. La química de las tierras raras es muy parecida, y difiere sólo en el número de electrones 4*f* presentes.

22.7 ALGUNAS TENDENCIAS GENERALES DEL SISTEMA PERIODICO

22.7.1 Radios atómicos

El diámetro del átomo de hidrógeno en su estado fundamental es aproximadamente de 100 picometros. Aplicando la ecuación (22.23), podemos calcular que en el estado 3*s* el diámetro sería del orden de 2500 pm. Sin embargo, éste es mucho mayor que el diámetro de los átomos más grandes. A medida que recorremos los elementos a partir del hidrógeno, el aumento de carga nuclear atrae los electrones hacia el centro con más fuerza. Por tanto, la ecuación (22.23) no da una información precisa para el radio de átomos diferentes al hidrógeno.

Si comparamos los tamaños de los átomos en una familia vertical de la tabla periódica, como la de los metales alcalinos, el tamaño de los átomos aumenta de arriba hacia abajo. El electrón de valencia está en el nivel 2*s*, 3*s*, 4*s*, 5*s*, 6*s*, 7*s* conforme pasamos del litio al francio. En consecuencia, podemos mantener la afirmación general de que el radio de un átomo aumenta con el número cuántico principal de los electrones en la capa de valencia. El aumento del tamaño no es muy rápido.

Al observar una hilera horizontal de la tabla periódica, el tamaño atómico alcanza un máximo con el metal alcalino; cae rápidamente hasta un mínimo en el tercer grupo; luego aumenta de forma irregular para alcanzar otro máximo en el siguiente metal alcalino. En este comportamiento se manifiestan dos tendencias. Al pasar del litio al berilio, por

ejemplo, la carga nuclear aumenta, atrayendo más a los electrones y haciendo el átomo más pequeño. Pero hay un electrón adicional cuya presencia aumenta las repulsiones mutuas en la nube electrónica y tiende a hacer mayor al átomo. En la primera parte del periodo, los electrones se mantienen fácilmente alejados entre sí y el efecto de la carga nuclear es dominante; el tamaño disminuye. Hacia la mitad y el final del periodo, la repulsión mutua de los electrones en la capa aumenta y contrarresta el efecto del aumento de la carga nuclear; el tamaño aumenta.

Al referirnos a los tamaños de los átomos, debemos recordar que la nube electrónica no termina a ninguna distancia definida del núcleo. Como cantidad experimental, se encuentra que el radio del átomo depende en gran medida del ambiente del átomo durante la medición. Mediante el método indicado se obtienen los valores siguientes del diámetro molecular del argón:

Método	Viscosidad del gas	Densidad del líquido	Densidad del sólido
Diámetro	297 pm	404 pm	384 pm

Cabe esperar este tipo de variación debido a la carencia de definición del radio del átomo. Al hacer comparaciones de los tamaños de los átomos, deben escogerse situaciones en las cuales los tamaños de los átomos tengan aproximadamente el mismo entorno. Es posible construir tablas consistentes de radios iónicos, por ejemplo, o de radios covalentes o de radios metálicos. Si es posible, lo mejor es comparar los radios para situaciones en las cuales los átomos tienen el mismo número de vecinos.

22.7.2 Energías de ionización

La energía de ionización de un átomo es una medida de lo fuertemente que el electrón está ligado al átomo. La primera energía de ionización de un átomo es la energía requerida para extraer un electrón del átomo hasta una distancia infinita.

$$A \longrightarrow A^+ + e^-.$$

La segunda energía de ionización de un átomo es la energía requerida para extraer un electrón del ion monocargado:

$$A^+ \longrightarrow A^{++} + e^-.$$

Un átomo tiene tantas energías de ionización como electrones.

Para comparar, se registran en la tabla 22.6 la primera (I) y la segunda (II) energías de ionización de cierto número de átomos. Estos elementos tienen configuraciones electrónicas comparables:

Tabla 22.6
Energías de ionización

Elemento	H	Li	Na	K	Rb	Cs
Configuración	1*s*	2*s*	3*s*	4*s*	5*s*	6*s*
I/(kJ/mol)	1311,7	520,1	495,7	418,6	402,9	375,6
II/(kJ/mol)		7296	4563	3069	2640	2260

un sólo electrón s sobre la capa de gas inerte. Está claro que, conforme aumenta el número cuántico, el electrón se desprende con más facilidad. Esto se debe principalmente al aumento de la distancia entre el núcleo y el electrón más externo conforme aumenta el número cuántico. La mayor diferencia se encuentra entre el hidrógeno y el litio. Obsérvese que las segundas energías de ionización de estos átomos son de seis a quince veces mayores que las primeras energías de ionización. Existen dos razones para esto. La primera es que hay una carga positiva sin compensar, que siempre aumenta la segunda energía de ionización comparada con la primera. Segundo, para extraer el segundo electrón en estos átomos, se requiere abrir una capa cerrada muy estable, la capa de ocho. Esto aumenta enormemente la energía requerida.

Las energías de ionización para los gases inertes son muy altas:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Energía de ionización (kJ/mol)	2371,6	2080,1	1520,1	1350,4	1170,1

Los grandes valores explican la inutilidad de estos elementos para formar compuestos que incluyan iones como He^+, Ne^+, etc.

Si al extraer el segundo electrón no es necesario romper una capa cerrada, entonces la segunda energía de ionización no es muchísimo mayor que la primera; en general es de dos a tres veces mayor. La energía requerida para extraer el segundo electrón siempre es mayor que la necesaria para extraer el primero; extraer el tercero requiere siempre más energía que extraer el segundo. En general, siempre y cuando no se rompa una capa cerrada de ocho, el segundo electrón requiere dos o tres veces la energía del primero; el tercero necesita de una y media a dos veces la energía del segundo. Si se tiene que abrir una capa cerrada de ocho, la energía requerida es mucho mayor. Estos hechos se ilustran mediante los datos de la tabla 22.7.

Tabla 22.7

Elemento	H	He	Li	Be	Na
Configuración	$1s$	$1s^2$	$1s^2 2s$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s$
I/(kJ/mol)	1311,7	2371,6	520,1	899,2	495,7
II/(kJ/mol)		5249	7296	1756,6	4563
III/(kJ/mol)			11 810	14 840	21 000

PREGUNTAS

22.1 ¿Cuál es la relación entre el hecho de que la energía de Coulomb mantiene unido al electrón en el átomo de hidrógeno y el origen del número cuántico n?

22.2 ¿Cuál es el origen físico de los números cuánticos l y m para el átomo de hidrógeno?

22.3 Dése un argumento cualitativo del principio de incertidumbre que explique el comportamiento de la distribución radial del estado $1s$ cerca de $r = 0$ en la figura 22.2(b) (es decir, que haya una probabilidad despreciable de encontrar al electrón cerca del núcleo).

22.4 Ordénense los estados con $n = 2$ del H en función del aumento de la energía cinética asociada con la rotación.

22.5 Expóngase cuál es la probabilidad de observar valores de M_z de $+1$, -1 y 0 para un electrón en un estado p_x.

22.6 ¿Cuáles son las similitudes y diferencias entre el momento angular a) orbital y b) de espín de un electrón?

22.7 ¿Cuántos elementos habría en el tercer renglón de la tabla periódica si m_s pudiera tener tres valores diferentes en lugar de dos?

22.8 Correlaciónense las tendencias en el radio atómico y la primera energía de ionización para los gases raros.

22.9 ¿Qué energía de ionización (la primera, segunda, etc.) representará un gran salto para cada una de las especies siguientes: Li, Be, B, C?

PROBLEMAS

22.1 Calcúlense a) las longitudes de onda de las primeras tres líneas de las series de Lyman, Balmer y Paschen y b) el límite de la serie, la línea de longitud de onda más pequeña, para cada serie.

22.2 La función de distribución radial para el estado $1s$ del hidrógeno está dada por la ecuación (22.20). Muéstrese que el máximo de esta función ocurre en $r = a_0$.

22.3 Calcúlese el radio de la esfera que contiene el 90 % de la nube electrónica del átomo de hidrógeno, si el átomo está en a) el estado $1s$, b) el estado $2s$, c) el estado $2p$ y d) el estado $3s$.

22.4 La función de onda p_z para el hidrógeno tiene la forma $f(r)\cos\theta$, donde θ es el ángulo entre el vector del radio y el eje z (véase Fig. 21.7) y puede variar entre 0 y π. Para un valor fijo de r, dibújese la densidad de probabilidad como una función de θ.

22.5 a) Calcúlese $\langle r\rangle$ para los estados $1s$, $2s$, $2p$ y $3s$ del átomo de hidrógeno; compárese con los resultados de la ecuación (22.23).
b) Calcúlese el valor esperado de $(r - \langle r\rangle)^2$ para los mismos estados que en a).

22.6 El operador para la componente radial del momento lineal en el átomo de hidrógeno es

$$\mathbf{p}_r = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right).$$

a) Calcúlense los valores esperados de p_r y p_r^2, y la incertidumbre en p_r, en los estados $1s$, $2s$, $2p$ y $3s$ del átomo de hidrógeno.
b) Empleando los resultados de a) y el del problema 22.5, escríbase la expresión del principio de incertidumbre de Heisenberg para la coordenada radial y el momento en estos estados del átomo de hidrógeno.

22.7 Calcúlese el valor esperado de la energía potencial, $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$, para el átomo de hidrógeno en los estados $1s$, $2s$, $2p$ y $3s$. Calcúlese también el valor esperado de la energía cinética en cada uno de esos estados.

22.8 La fuerza que actúa entre el protón y el electrón en el átomo de hidrógeno está dada por $F = -e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$. Calcúlese el valor esperado de la fuerza para los estados $1s$, $2s$ y $2p$ del átomo.

22.9 a) Calcúlese el valor esperado de la energía rotacional, es decir, la energía asociada con los movimientos angulares del electrón, en los estados $2p$, $3p$ y $3d$ del átomo de hidrógeno. Compárese cada uno de los valores esperados con la energía cinética total de cada estado.
b) Calcúlese la fracción de la energía rotacional que está asociada con la componente z del movimiento angular para los mismos tres estados.

22.10 Calcúlese el valor esperado del momento de inercia del átomo de hidrógeno en los estados $1s$, $2s$, $2p$ y $3s$, $3p$ y $3d$.

22.11 Los valores posibles para la componente z del momento magnético de un electrón en un átomo están dados por $\mu_z = -(m + 2m_s)\mu_B$. ¿Cuáles son los valores posibles de μ_z para electrones s, p, d y f?

23

El enlace covalente

23.1 OBSERVACIONES GENERALES

Hasta el advenimiento de la mecánica cuántica, se desconocían las razones de la estabilidad de las moléculas. La energía de cohesión de los cristales iónicos podía interpretarse adecuadamente con el concepto clásico de la atracción eléctrica de los iones con cargas opuestas. Se realizaron algunos intentos para interpretar la interacción de todos los átomos desde el punto de vista de la interacción eléctrica de cargas positivas y negativas, dipolos eléctricos, dipolos inducidos, etc. Estos cálculos clásicos indicaban que el enlace entre dos átomos iguales, por ejemplo, dos átomos de hidrógeno, debía ser más débil de lo que en realidad es. Este es otro problema que la física clásica no pudo solucionar.

El problema mecánico-cuántico es calcular las energías de los átomos individuales que componen la molécula y calcular luego la energía de la molécula misma. La molécula es estable si su energía es menor que la suma de las energías de los átomos individuales. La diferencia en esas energías es una medida de la intensidad del enlace en la molécula. Formular el problema es fácil, pero hacer el cálculo detallado parece un imposible. Afortunadamente, hay varias circunstancias que contribuyen a simplificar el problema.

En primer lugar, consideremos la molécula de hidrógeno, H_2. Consta de cuatro partículas, dos protones y dos electrones. Ni el problema clásico del movimiento de tres cuerpos ni el mecánico-cuántico han podido ser resueltos con exactitud. Un número mayor de partículas sólo agrava esta dificultad. Sin embargo, como los núcleos son mucho más pesados que los electrones, su movimiento es más lento; el movimiento electrónico es lo bastante rápido como para ajustarse a cualquier variación en la posición de los núcleos. Por tanto, desde un punto de vista aproximado, los movimientos nucleares, vibraciones y rotaciones de las moléculas deben analizarse como un problema aparte; esto se denomina la aproximación de Born-Oppenheimer. Las distancias internucleares y la orientación relativa del núcleo entran en el problema del movimiento electrónico como parámetros; si lo deseamos, podemos analizar cómo el cambio de los parámetros citados afecta a la energía de la molécula.

La energía de la molécula está dada por la expresión

$$E = \int \psi^* \mathbf{H} \psi \, d\tau, \tag{23.1}$$

donde ψ es la función de onda o descripción de todos los electrones en la molécula y **H** es el operador para la energía total, cinética y potencial, de los electrones en la estructura nuclear de la molécula. Además, existe un segundo aspecto favorable. Si en lugar de emplear la función de onda exacta en la ecuación (23.1) empleamos una aproximada (que podría obtenerse incluso por tanteo), la ecuación de Schrödinger tiene la propiedad de que el valor de la integral es siempre *mayor* que la energía del estado fundamental de la molécula —el *teorema variacional.*

Supongamos que E_0 es la más baja energía permitida del sistema, la energía del estado fundamental. Entonces si ϕ es la función de onda aproximada, tenemos

$$\int \phi^* \mathbf{H} \phi \, d\tau > E_0. \tag{23.2}$$

Este es el teorema variacional, que nos permite hacer conjeturas sobre la descripción de ψ, colocar constantes ajustables en la forma matemática de la conjetura y calcular la integral. Luego, ajustamos las constantes para hacer mínimo el valor de la integral; este valor mínimo sigue siendo mayor (según el teorema) que la energía del estado fundamental. Con la experiencia, nuestras conjeturas son cada vez más acertadas y nos acercamos más al valor correcto de la energía. El teorema es útil, ya que nos informa que una descripción «supuesta» no dará nunca un valor de la energía inferior al correcto.

Al aceptar descripciones aproximadas del sistema, podemos dilucidar algunos aspectos de la naturaleza del enlace químico. Hay dos maneras principales de afrontar el problema. El método de *enlace valencia*, desarrollado principalmente por Heitler, London, Slater y Pauling, plantea que suelen necesitarse dos electrones para formar un enlace químico, y entonces considera el comportamiento del par electrónico. Cada par enlazante en la molécula se describe de una manera sencilla y la descripción de la molécula se hace mediante la descripción de sus partes. El método del *orbital molecular*†, desarrollado por Hund y Mulliken, considera la estructura nuclear de la molécula aislada y dice que esta estructura debe tener un conjunto de niveles de energía, como lo tiene el átomo de hidrógeno. Este método sitúa los electrones de la molécula en estos niveles, observando el principio de Pauli, para obtener así la descripción de la estructura electrónica molecular. Esta concepción es el método, modificado apropiadamente para las moléculas, que hemos utilizado para describir la estructura electrónica de los átomos complejos.

La teoría de los orbitales moleculares es quizá más adecuada desde el punto de vista estético, pero debido a que no hace hincapié en un enlace químico localizado, muchos químicos prefieren el método de enlace valencia, ya que este método ofrece un esquema más gráfico de la situación. La distinción anterior entre los dos métodos es algo primitiva. Si se incluyen todos los refinamientos de ambas teorías que existen en la actualidad, cualquier diferencia entre ellas es quizá más imaginaria que real.

23.2 PAR ELECTRONICO

Para describir el par electrónico en una molécula, examinamos el comportamiento de dos partículas idénticas en el campo potencial debido a los núcleos de la molécula. Empezamos por simplificar el problema al máximo. Si despreciamos la repulsión eléctrica entre los dos electrones, aceptamos que cada uno se desplaza independientemente. El estado del primer electrón se describe por medio de una función de onda $\psi_n(x_1, y_1, z_1)$; de forma similar, el segundo electrón está descrito por una función de onda $\psi_k(x_2, y_2, z_2)$. Abreviaremos estas

† «Orbital» *no* se refiere a «órbita». Orbital y función de onda son sinónimos.

descripciones a $\psi_n(1)$ y $\psi_k(2)$, donde (1) representa las coordenadas del electrón 1, (x_1, y_1, z_1), y (2), las del electrón 2, (x_2, y_2, z_2). Los subíndices n y k indican que los estados de los dos electrones pueden ser diferentes. Como las partículas se desplazan independientemente, la energía del par es la suma de las energías individuales: $E = E_n + E_k$. Si la energía del sistema está dada por esta suma, entonces la ecuación de Schrödinger requiere que la función de onda para el par sea el *producto* de las descripciones individuales; el par electrónico está descrito por la función

$$\psi_{\text{I}} = \psi_n(1)\psi_k(2). \tag{23.3}$$

Como los electrones son indistinguibles, no tenemos forma de descubrir cuál está en el estado k y cuál en el n. Por tanto, otra descripción igualmente correcta es

$$\psi_{\text{II}} = \psi_k(1)\psi_n(2), \tag{23.4}$$

donde se permutaron las coordenadas de las partículas. La descripción de la ecuación (23.4) tiene la misma energía que en la de la ecuación (23.3). (Estados con la misma energía son estados *degenerados;* estos dos estados presentan degeneración de intercambio, ya que sólo difieren en el intercambio de coordenadas.) Si las partículas no interactúan, cualquiera de estas descripciones, o una superposición de ellas, es perfectamente correcta.

El hecho curioso del problema es que si consideramos la repulsión entre los electrones, estamos obligados a emplear una superposición de estas descripciones. Las combinaciones permitidas son

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_n(1)\psi_k(2) + \psi_n(2)\psi_k(1)], \tag{23.5}$$

y

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_n(1)\psi_k(2) - \psi_n(2)\psi_k(1)]. \tag{23.6}$$

Las dos funciones ψ_S y ψ_A tienen una importante propiedad de simetría. Si permutamos las coordenadas de los electrones 1 y 2 (intercambio del 1 y el 2 en los paréntesis), no se afecta la función ψ_S; en esta operación, ψ_S es simétrica. La función ψ_A cambia de signo en esta operación y, por tanto, es antisimétrica.

Nos queda por determinar cuál de estas descripciones es más adecuada para describir un enlace entre dos átomos. Consideremos la molécula de hidrógeno, H_2, con dos protones muy próximos y dos electrones. Los dos protones se repelen entre sí. Para formar una molécula estable, esta repulsión debe reducirse. Para reducirla, los electrones tienen que estar casi siempre en el pequeño espacio entre los dos núcleos, lo que implica que los electrones deben estar muy cercanos entre sí. A medida que los valores de las coordenadas 1 y 2 se aproximan, tenemos

$$\psi_n(1) \approx \psi_n(2) \qquad \text{y} \qquad \psi_k(1) \approx \psi_k(2).$$

Aplicando estas relaciones en las ecuaciones (23.5) y (23.6), encontramos

$$\psi_S \approx \frac{2}{\sqrt{2}}\psi_n(1)\psi_k(2) \qquad \text{y} \qquad \psi_A \approx 0.$$

Por tanto, si los dos electrones están descritos por ψ_A, la probabilidad $|\psi_A|^2$ de encontrar los dos electrones en posiciones cercanas es muy pequeña, mientras que si están descritos por ψ_S, existe una probabilidad apreciable $|\psi_S|^2$ de hallarlos juntos. Concluimos que es ψ_S la que describe el estado de los electrones en el par electrónico que constituye el enlace situado entre los dos núcleos; esta conclusión se confirma mediante el cálculo detallado de la energía de la molécula.

Sin embargo, el principio de exclusión de Pauli exige que la función de onda de un sistema sea *antisimétrica* en esta operación de intercambio de las coordenadas de las partículas. Salvamos la situación recordando que la función de onda total de un par electrónico es el producto de una parte espacial, ψ_S o ψ_A, y una parte debida al espín. La parte del espín puede ser también simétrica, Σ_S, o antisimétrica, Σ_A, por el intercambio de las partículas. Las combinaciones posibles de las funciones espacial y de espín para producir una función de onda total antisimétrica son

$$\psi_1 = \psi_S \Sigma_A \qquad \text{y} \qquad \psi_2 = \psi_A \Sigma_S.$$

La primera, ψ_1, contiene la función que necesitamos para el enlace químico. La función antisimétrica del espín implica que los espines de los dos electrones del par enlazante tienen orientaciones opuestas, por lo cual sus momentos magnéticos se anulan. Por esta razón, la mayoría de las moléculas no tienen un momento magnético neto. La presencia de un momento magnético en una molécula indica que uno o más electrones están no pareados.

Las conclusiones acerca del par electrónico enlazante pueden expresarse brevemente. La condición del principio de Pauli (antisimetría de la función de onda en el intercambio de partículas idénticas) junto con la exigencia de que los electrones se concentren en una pequeña región espacial entre los núcleos, nos hace describir el par electrónico en un enlace químico mediante la función

$$\psi_1 = \psi_S \Sigma_A. \tag{23.7}$$

La función espacial simétrica ψ_S tiene gran densidad de nube electrónica entre los núcleos, evitando así que la repulsión eléctrica mantenga los núcleos separados. La función antisimétrica del espín exige que los momentos magnéticos de los dos electrones estén orientados en sentido opuesto (pareados). Por tanto, se confirma el modelo propuesto por G. N. Lewis en 1916, según el cual los átomos se unen entre sí por medio de pares de electrones, y adquiere significado más profundo con la mecánica cuántica. Cálculos detallados demuestran que la energía del estado descrito por ψ_S es mucho menor que la del estado descrito por ψ_A. Estas conclusiones son generales y pueden aplicarse a cualquier par de electrones que unan cualquier par de átomos. Primero haremos un examen más detallado de la molécula de hidrógeno.

23.3 LA MOLECULA DE HIDROGENO; METODO DEL ENLACE VALENCIA

Designamos los protones por las letras a y b, y los electrones por los números 1 y 2. Si los dos átomos de hidrógeno tienen una separación infinita, no hay interacción entre los electrones o entre los protones. Si el electrón 1 está con el protón a, se describe por $\psi_a(1)$, que es una función cualquiera de onda del átomo de hidrógeno a. Análogamente, $\psi_b(2)$ describe el electrón 2 con el protón b; $\psi_b(2)$ es cualquier función de onda del átomo de hidrógeno b. Como sólo nos interesa el estado de menor energía, consideramos ψ_a y ψ_b

como funciones $1s$ de los átomos respectivos. Como vimos en la sección 23.2, la descripción del sistema de dos electrones está dada por cualquiera de los productos, $\psi_a(1)\psi_b(2)$ o $\psi_a(2)\psi_b(1)$. Con independencia de la descripción que se aplique, la energía del sistema para una separación infinita es $E = 2E_{1s}$, o sea, la suma de las energías de los átomos individuales en el estado $1s$.

Es costumbre escribir una estructura «química» que corresponda a cada una de las descripciones mecánico-cuánticas.

Designación	*Estructura «química»*	*Descripción*	*Energía*
I	$H_a^{\bullet 1}$ $^{2\bullet}H_b$	$\psi_I = \psi_a(1)\psi_b(2)$	$E_I = 2E_{1s}$
II	$H_a^{\bullet 2}$ $^{1\bullet}H_b$	$\psi_{II} = \psi_a(2)\psi_b(1)$	$E_{II} = 2E_{1s}$

A medida que los dos átomos se aproximan, los electrones comienzan a perder su independencia de movimiento; se influyen entre sí y son influidos por ambos núcleos. Las descripciones ψ_I y ψ_{II} pierden su exactitud; además, ninguna de ellas es satisfactoria por sí misma como una función de onda aproximada. Estamos obligados a escoger entre las combinaciones lineales,

$$\psi_S = N(\psi_I + \psi_{II}) \tag{23.8}$$

y

$$\psi_A = N'(\psi_I - \psi_{II}), \tag{23.9}$$

donde N y N' son constantes de normalización. Por lo que se ha dicho, ψ_S es la descripción de la molécula con un enlace estable entre los dos átomos; hasta el momento nadie ha conseguido una representación química sencilla de la descripción ψ_S. Escribimos las estructuras I y II, llamadas *de resonancia*, y luego la estructura correcta como un *híbrido de resonancia* de las dos.

A partir de ψ_S, podemos calcular la energía como una función de R, la distancia internuclear; esta energía, relacionada con la de los dos átomos en posición de separación infinita, se representa mediante la curva marcada con ψ_S en la figura 23.1. La función de onda ψ_S predice un mínimo en la energía del sistema a R_0, el valor de equilibrio de la distancia internuclear. La existencia de este mínimo indica que se ha formado una molécu-

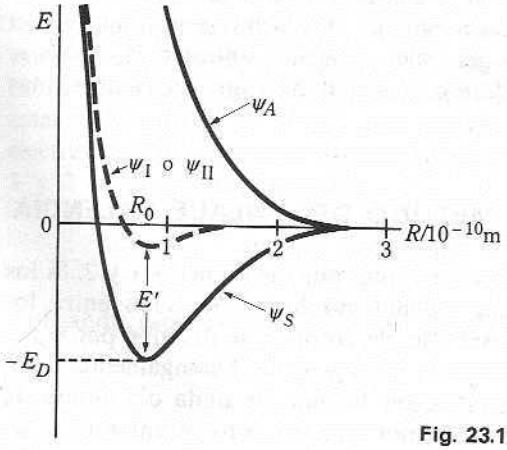


Fig. 23.1 Energía de la molécula de H_2 como una función de R.

la estable. La profundidad del mínimo, E_D, es la energía de enlace o de disociación de la molécula.

En la figura 23.1, la curva de energía para ψ_A muestra que para todos los valores de R la energía del sistema es mayor que la de los átomos por separado. La energía mínima se obtiene si los átomos permanecen separados. Este es un estado antienlazante o repulsivo del sistema.

Si dejamos de lado nuestros principios y calculamos la energía empleando sólo ψ_{I} o ψ_{II}, obtenemos la curva discontinua indicada en la figura 23.1. La diferencia de energía entre esta curva y la curva ψ_S es la *energía de estabilización de resonancia* o *energía de resonancia*. Es obvio que la energía de resonancia es la causa, en gran parte, de la estabilidad de la molécula. Físicamente, podemos entender por qué las descripciones simples ψ_{I} y ψ_{II} no son adecuadas en una molécula. Los núcleos positivos atraen a un electrón de un átomo que se ha acercado a otro átomo. Por tanto, el electrón se difunde por sí mismo sobre ambos núcleos. El aspecto notable es que la difusión de los electrones sobre ambos núcleos disminuye en gran medida la energía del sistema.

La densidad probabilística de la nube electrónica se obtiene elevando al cuadrado las funciones de onda. La densidad sobre el eje internuclear para los dos estados ψ_S y ψ_A aparece en la figura 23.2. Es evidente que, en el estado de enlace descrito por ψ_S, la nube

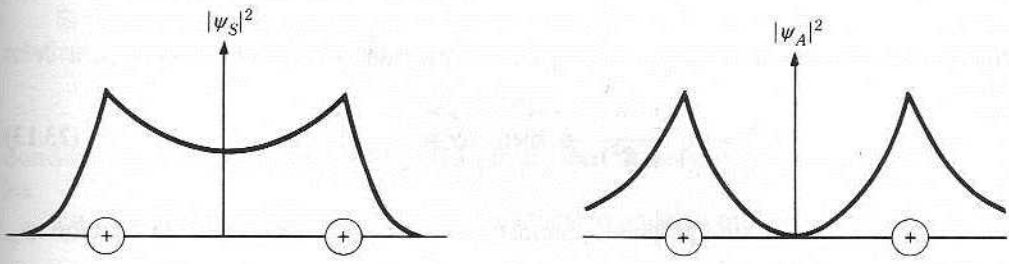


Fig. 23.2 Densidades electrónicas en los dos estados de H_2.

electrónica es muy densa en la región internuclear, mientras que en el estado descrito por ψ_A, la densidad es comparativamente baja. La densidad electrónica que se forma entre los núcleos en el estado de enlace de la molécula puede concebirse como el resultado del traslape e interpenetración de las nubes electrónicas de los átomos individuales. Cualitativamente, a mayor traslape de las nubes electrónicas, mayor será la intensidad del enlace entre los dos átomos; éste es el principio de máximo traslape de Pauling.

La normalización de las funciones de onda ψ_S y ψ_A exige que

$$\int \psi_S^2 \, d\tau = 1 \qquad \text{y} \qquad \int \psi_A^2 \, d\tau = 1.$$

Empleando la ecuación (23.8), obtenemos para $\int \psi_S^2 \, d\tau$:

$$N^2 \int (\psi_{\mathrm{I}} + \psi_{\mathrm{II}})^2 \, d\tau = N^2 \left(\int \psi_{\mathrm{I}}^2 \, d\tau + 2 \int \psi_{\mathrm{I}} \psi_{\mathrm{II}} \, d\tau + \int \psi_{\mathrm{II}}^2 \, d\tau \right) = 1.$$

Como ψ_{I} y ψ_{II} están normalizadas, esto se convierte en

$$N^2 \left(2 + 2 \int \psi_{\mathrm{I}} \psi_{\mathrm{II}} \, d\tau \right) = 1. \tag{23.10}$$

Utilizando las definiciones de ψ_I y ψ_{II} en la integral, encontramos que

$$\int \psi_I \psi_{II}\, d\tau = \int \psi_a(1)\psi_b(2)\psi_a(2)\psi_b(1)\, d\tau_1\, d\tau_2,$$

en la cual el elemento general de volumen $d\tau$ ha sido reemplazado por los elementos de volumen $d\tau_1$ y $d\tau_2$ para los dos electrones. Entonces

$$\int \psi_I \psi_{II}\, d\tau = \int \psi_a(1)\psi_b(1)\, d\tau_1 \int \psi_a(2)\psi_b(2)\, d\tau_2.$$

Como las dos integrales de la derecha difieren sólo en los índices de las coordenadas, son iguales. Definimos S, la integral de traslape, por

$$S = \int \psi_a(1)\psi_b(1)\, d\tau_1 = \int \psi_a(2)\psi_b(2)\, d\tau_2. \tag{23.11}$$

Entonces

$$\int \psi_I \psi_{II}\, d\tau = S^2. \tag{23.12}$$

Finalmente, empleando la ecuación (23.12) en la ecuación (23.10), obtenemos para N^2:

$$N^2 = \frac{1}{2(1 + S^2)} \quad \text{o bien} \quad N = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S^2)}}. \tag{23.13}$$

Mediante una exposición similar puede demostrarse que para normalizar la función ψ_A, debemos tener

$$N' = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S^2)}}. \tag{23.14}$$

*23.3.1 Construcción de las funciones de onda adecuadas

La ecuación (23.12) demuestra que cuando S no es cero (R no es infinito), ψ_I y ψ_{II} no son ortogonales. En consecuencia, ya no son funciones de onda adecuadas para el sistema cuando R no es infinito. Pueden construirse dos funciones de onda ortogonales a partir de ψ_I y ψ_{II} tomándolas en una combinación lineal. Estas funciones de onda ortogonales servirán como las primeras funciones de onda aproximadas del sistema.

Desarrollamos las funciones de onda adecuadas exigiendo que sean simétricas o antisimétricas con el intercambio de dos electrones. Si el operador, **I**, intercambia las coordenadas de dos electrones, entonces

$$\mathbf{I}\psi_I = \mathbf{I}[\psi_a(1)\psi_b(2)] = \psi_a(2)\psi_b(1) = \psi_{II}, \tag{23.15}$$

y análogamente,

$$\mathbf{I}\psi_{II} = \psi_I. \tag{23.16}$$

Si construimos la combinación lineal,

$$\psi_S = N\psi_I + \lambda\psi_{II},$$

en la cual N y λ son constantes, y exigimos que

$$\mathbf{I}\psi_S = \psi_S, \tag{23.17}$$

entonces

$$\mathbf{I}\psi_S = N(\mathbf{I}\psi_I) + \lambda(\mathbf{I}\psi_{II}) = N\psi_{II} + \lambda\psi_I.$$

Para que se satisfaga la ecuación (23.17), debe cumplirse que

$$N\psi_{II} + \lambda\psi_I = N\psi_I + \lambda\psi_{II}$$

o bien

$$(N - \lambda)(\psi_{II} - \psi_I) = 0.$$

Esta condición puede ser satisfecha para $\psi_{II} - \psi_I \neq 0$ sólo si $\lambda = N$. Por tanto, obtenemos

$$\psi_S = N(\psi_I + \psi_{II}), \tag{23.18}$$

donde N está dada por la ecuación (23.13).

Si exigimos que la función de onda sea antisimétrica (es decir, $\mathbf{I}\psi_A = -\psi_A$), entonces, mediante un argumento similar, obtenemos

$$\psi_A = N'(\psi_I - \psi_{II}),$$

donde N' está dada por la ecuación (23.14). Es fácil demostrar que ψ_A y ψ_S son ortogonales.

La energía correspondiente a estas funciones de onda se obtiene al calcular la integral

$$E = \int \psi \mathbf{H} \psi \, d\tau \tag{23.19}$$

para cada una de las funciones de onda. Como ninguna de estas funciones de onda es exacta cuando R es finita, el teorema variacional nos asegura que la energía obtenida de esta manera es mayor que la energía verdadera del estado fundamental del sistema.

23.4 EL ENLACE COVALENTE

El enlace covalente entre dos átomos cualesquiera, A y B, puede describirse por medio de una función de onda similar a la ψ_S usada para la molécula de hidrógeno. Consideremos las estructuras I y II:

I	$A^{\cdot 1}\ {}^{2\cdot}B$	$\psi_I = \psi_a(1)\psi_b(2),$
II	$A^{\cdot 2}\ {}^{1\cdot}B$	$\psi_{II} = \psi_a(2)\psi_b(1),$

donde ψ_a y ψ_b son funciones apropiadas para los átomos A y B, respectivamente. La estructura se describe mediante la combinación simétrica de ψ_I y ψ_{II}:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S^2)}}(\psi_I + \psi_{II}).$$

Esta descripción predice un mínimo de energía correspondiente a la formación del enlace.

La energía de resonancia se obtiene estableciendo la diferencia entre la energía calculada para ψ_S y la calculada para ψ_I o ψ_{II}.

Como la estabilidad del enlace depende sobre todo de la energía de resonancia, es importante conocer los factores que influyen en su magnitud. La energía de resonancia alcanza su máximo valor posible si las energías de las estructuras contribuyentes son las mismas o casi iguales. Cuanto mayor sea la diferencia de energía entre las estructuras contribuyentes, menor será la estabilidad debida a la resonancia entre ellas. En el caso de cualquier molécula AB, las estructuras I y II difieren sólo por el intercambio de las coordenadas de los electrones, de modo que tienen exactamente la misma energía. En consecuencia, la estabilidad debida a la resonancia entre I y II es grande.

Las dos estructuras iónicas de la molécula AB,

$$\text{III} \qquad A^+ \quad {}^1_2{:}B^-,$$
$$\text{IV} \qquad A{:}^1_2{}^- \quad B^+,$$

también contribuyen a la estructura total de la molécula; sin embargo, una de esas estructuras suele ser mucho menor en energía que la otra y, por supuesto, las energías son diferentes de la energía de I o II. Hay muchas moléculas en las cuales una o varias estructuras iónicas contribuyen a su estructura general. En la molécula de HCl hay tres estructuras importantes:

$$\text{I} \quad H{\cdot}{}^1{}^2{\cdot}Cl \qquad \text{II} \quad H{\cdot}{}^2{}^1{\cdot}Cl \qquad \text{III} \quad H^+ \, {}^1_2{:}Cl^-.$$

La estructura real de la molécula es un híbrido resonante de las estructuras I, II y III. La descripción mecánico-cuántica es una combinación lineal,

$$\psi = c[\psi_I + \psi_{II} + \lambda\psi_{III}].$$

Los coeficientes de ψ_I y ψ_{II} de la descripción compuesta son iguales, indicando que estos dos contribuyen igualmente a la estructura. El coeficiente de ψ_{III} difiere de los otros dos, indicando que ψ_{III} contribuye de manera diferente. Se ha estimado que las contribuciones de las tres estructuras en el HCl tienen los valores siguientes: I, 26 %; II, 26 %; III, 48 %. Las estructuras I y II son covalentes, por lo cual podemos afirmar que el enlace en el HCl es 52 % covalente y 48 % iónico. Un enlace en el cual la contribución iónica es significativa se denomina enlace covalente con carácter parcialmente iónico.

Todo enlace covalente tiene un carácter iónico más o menos. Incluso si los dos átomos son iguales, existe una pequeña contribución de estructuras iónicas, $\sim 3\,\%$ en H_2. A pesar de esto, el enlace entre dos átomos iguales se denomina covalente puro.

Existen restricciones sobre las estructuras que contribuyen a la estructura total de la molécula. Las estructuras que pueden «resonar» para producir una estructura compuesta deben: (1) tener el mismo número de electrones no pareados, y (2) tener el mismo ordenamiento de núcleos. Para que la resonancia sea efectiva, la energía de las estructuras no debe diferir mucho.

23.5 TRASLAPE Y CARACTER DIRECCIONAL DEL ENLACE COVALENTE

Para formar un enlace covalente es necesario cumplir dos condiciones: un par de electrones con espín opuesto y un orbital estable, un orbital en la capa de valencia, en cada átomo. La fuerza de un enlace es cualitativamente proporcional al grado de traslape

de las nubes de carga de los dos átomos. La *integral de traslape* S es una medida del traslape de dos nubes de carga:

$$S = \int \psi_a(1)\psi_b(1)\, d\tau_1. \tag{23.20}$$

Si nos fijamos en cualquier punto, las funciones de onda que se extienden desde el núcleo a y desde el núcleo b tienen cada una un valor particular en ese punto. El producto de estos valores, sumado sobre todo el espacio de coordenadas es la integral de traslape. Si los dos núcleos están muy alejados, entonces cerca de a, donde $\psi_a(1)$ es grande, $\psi_b(1)$ es extremadamente pequeño y también lo es el producto. Entonces, cuando los núcleos se encuentran alejados, S es muy pequeña, y es cero cuando R es infinita. Conforme se acercan los núcleos, S crece. Podemos interpretar a S como una medida de la interpenetración o traslape de las nubes electrónicas de los dos núcleos; de ahí el nombre, *integral de traslape*.

Considérese un electrón en un orbital s de un átomo. La función s no depende de los ángulos, θ, ϕ. En consecuencia, podemos representar la función s como una esfera, o en dos dimensiones como un círculo. Podemos hacer la esfera grande suficiente para que incluya cualquier fracción que deseemos de la nube de carga. Esta esfera es denominada superficie de frontera.

Consideremos la función $2p_z$; tenemos, de la tabla 22.2,

$$\psi_{2p_z} = \psi_{210} = C_{210}\rho e^{-\rho/2}\cos\theta.$$

Como no hay dependencia en ϕ, la función es simétrica alrededor del eje z. Y lo que es más importante, el signo de la función cambia cuando $\theta = \pi/2$. Entonces, por encima del plano xy la función es positiva y por debajo es negativa. Cuando elevamos la función al cuadrado para obtener la densidad de carga, el signo negativo desaparece y la densidad de carga es positiva en ambos lados del plano xy. Como es evidente, si hacemos $|\psi_{2p_z}|^2 =$ = constante, obtendríamos una relación entre ρ y θ que define una superficie en forma de haltera sobre la cual la densidad de carga es constante. Si elegimos la constante de forma adecuada, podemos incluir cualquier fracción de la nube de carga que deseemos dentro de esta superficie de frontera. En lugar de tratar de dibujar esta superficie con precisión, representaremos la función de onda $2p_z$ de una manera más conveniente, dibujando dos círculos. La figura 23.3 muestra una representación bidimensional de los orbitales s, p_y y p_z. Para un orbital s, la superficie de frontera es una esfera, de forma que el círculo es la representación

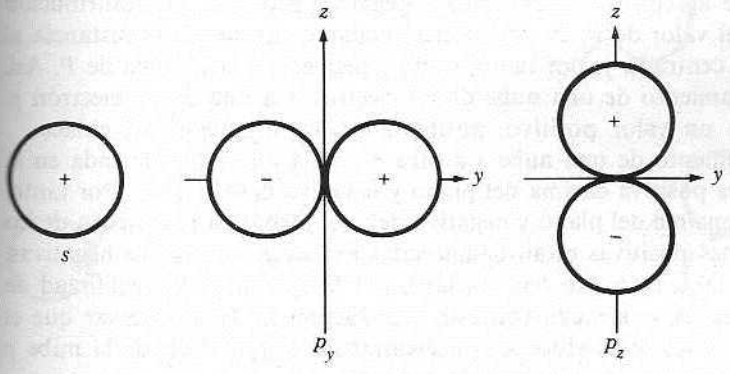


Fig. 23.3 Superficies de frontera para las funciones s y p.

bidimensional. Para el orbital p, la superficie de dos lóbulos que se muestra en la figura 23.3 se representa en dos dimensiones mediante dos círculos en contacto. Los signos + y − de la figura 23.3 son los signos algebraicos de las funciones de onda de las regiones respectivas.

23.5.1 Traslape de orbitales *s*

Si los electrones en los dos átomos ocupan orbitales s, el grado de traslape de las dos nubes será independiente de la dirección de acercamiento. La figura 23.4 muestra el traslape en H_2 para dos direcciones de acercamiento diferentes. Como ambas funciones son positivas, la integral de traslape [Ec. (23.20)], es positiva.

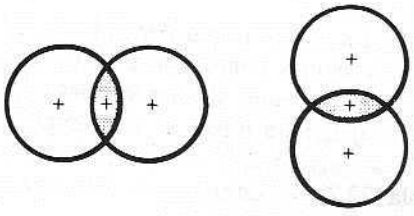


Fig. 23.4 Traslape de funciones s.

23.5.2 Traslape entre orbitales *s* y *p*

Si los electrones que formarán el enlace se encuentran en un orbital s en un átomo y en un orbital p en el otro, el traslape dependerá de la dirección relativa de acercamiento de los dos átomos. La figura 23.5(a) indica el acercamiento de un electrón s a un electrón p. La función p cambia de signo al pasar a través del plano del núcleo. La función s es positiva en cualquier punto del espacio. La integral $\int \psi_s \psi_p \, d\tau$ es la suma de los valores del producto $\psi_s\psi_p$ en todo el espacio. En la región a la izquierda del plano P, el producto $\psi_s\psi_p$ siempre es positivo, ya que en esta región tanto ψ_s como ψ_p son positivas. El valor numérico de $\psi_s\psi_p$ es moderadamente grande, debido a que parte de esta región está muy cerca de los dos núcleos donde ambas funciones de onda tienen valores significativos. La integración sobre esta región produce una suma de contribuciones positivas. A la derecha del plano P, ψ_p es negativa y ψ_s es positiva; su producto es, por tanto, negativo y la integral es una suma de estas contribuciones negativas. La integral total tiene una contribución positiva, a la cual se agrega una contribución negativa pequeña. La contribución positiva predomina porque el valor de ψ_s es más pequeño cuanto mayor sea la distancia al núcleo sobre el cual se halla centrado y, por tanto, es muy pequeño a la derecha de P. Así, para esta dirección de acercamiento de una nube de un electrón s a una de un electrón p, la integral de traslape tiene un valor positivo, posibilitando la formación del enlace.

Consideremos el acercamiento de una nube s a otra p por la dirección indicada en la figura 23.5(b). La función p es positiva encima del plano y negativa debajo de él. Por tanto, el producto $\psi_s\psi_p$ es positivo encima del plano y negativo debajo. Debido a la simetría de las nubes s y p, las contribuciones positivas están balanceadas exactamente por las negativas. La integral de traslape es igual a cero. No hay traslape, por lo que no hay posibilidad de formación del enlace si las nubes se acercan con esta orientación. Es fácil observar que el máximo traslape de las dos nubes se produce si el acercamiento es por el eje de la nube p (Fig. 23.5a). El enlace más fuerte se forma de esta manera.

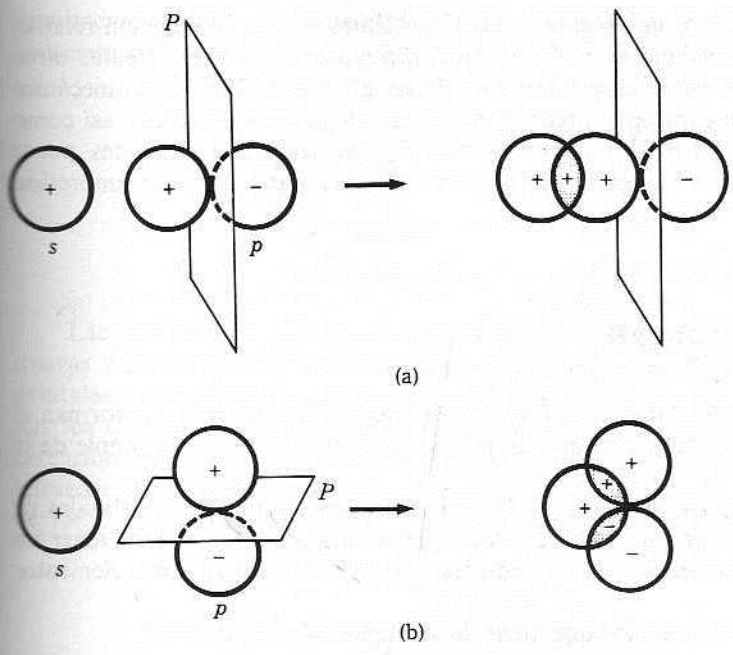


Fig. 23.5 Traslape de las funciones s y p.

23.5.3 Traslape de un orbital *p* con otro orbital *p*

Si consideramos el acercamiento de dos átomos, cada uno con un electrón p, hay varias posibilidades (véase Fig. 23.6). Por medio del razonamiento empleado antes puede demostrarse que, en el acercamiento ilustrado en la figura 23.6(b), el traslape es cero, mientras que el traslape máximo se alcanza en la configuración indicada en la figura 23.6(a) y un valor moderado en la figura 23.6(c). Debe observarse que en la figura 23.6(c) las funciones de onda son ambas cero en el plano horizontal, y que el eje internuclear se encuentra en ese plano. Esto implica que la densidad de carga es cero a lo largo del eje internuclear en este tipo de enlace (enlace π).

La manera en que las nubes electrónicas se traslapan, proporciona la primera indica-

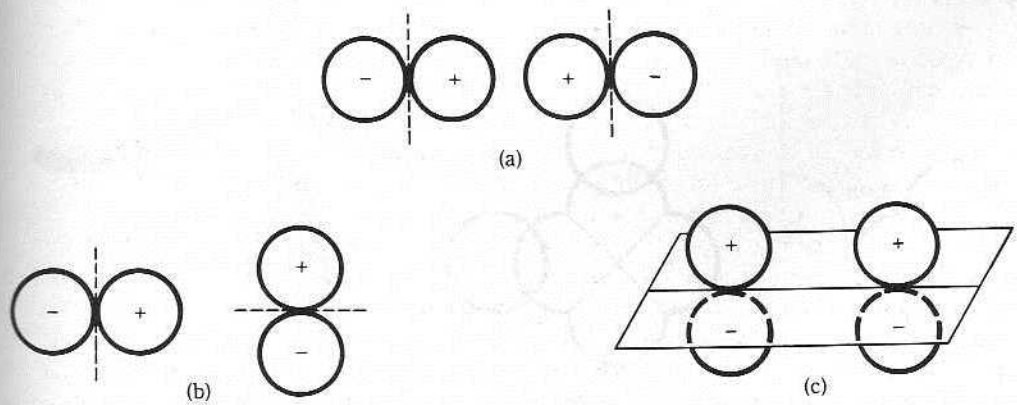


Fig. 23.6 Traslape de funciones p. (a) Traslape máximo. (b) Traslape cero. (c) Traslape moderado.

ción de la razón por la cual un átomo forma enlaces covalentes en una orientación relativa determinada. El carácter direccional es un atributo distintivo del enlace covalente; otros tipos de enlace no tienen direcciones especiales. Uno de los grandes triunfos de la mecánica cuántica es la capacidad para explicar y predecir el número de enlaces formados, así como su ordenamiento geométrico alrededor de un átomo. En las secciones siguientes puede observarse que es suficiente con métodos muy aproximados para dar una impresión cualitativa.

23.6 GEOMETRIA MOLECULAR

Sabiendo que la cantidad de traslape entre los orbitales de los dos átomos que forman el enlace depende de la dirección de acercamiento, podemos elaborar una teoría simple de la geometría molecular.

Los elementos de la primera fila de la tabla periódica tienen sólo cuatro orbitales de valencia: $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$. Como para cada enlace que se forme el átomo debe tener un orbital en la capa de valencia, el número de enlaces que pueden formar estos elementos está limitado a cuatro.

Considérese el átomo de oxígeno, que tiene la configuración electrónica,

$$\text{O:} \quad 1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p_x^2 \quad 2p_y^1 \quad 2p_z^1.$$

Para formar un enlace necesitamos un orbital de valencia en cada átomo y un par de electrones. Los dos electrones no pareados del oxígeno ocupan dos orbitales p distintos que se encuentran sobre ejes perpendiculares. Si acercamos dos átomos de hidrógeno a 90° entre sí, obtendremos un traslape máximo y, por tanto, una fuerza de enlace máxima (Fig. 23.7). Esto predeciría un ángulo de enlace de 90° en H_2O. Análogamente, los tres electrones no pareados del átomo de nitrógeno se encuentran en tres orbitales p distintos (cada uno a 90° de los otros), por lo que para el NH_3 predeciríamos ángulos de enlace de 90°. Los ángulos de enlace en el agua (104,5°) y en NH_3 (107,3°) son mucho mayores que los valores predichos de 90°. No hay duda de que es necesario afinar esta idea.

Recuérdese que el principio de superposición nos permite construir combinaciones lineales de las funciones de onda y encontrar así nuevas descripciones del sistema que son

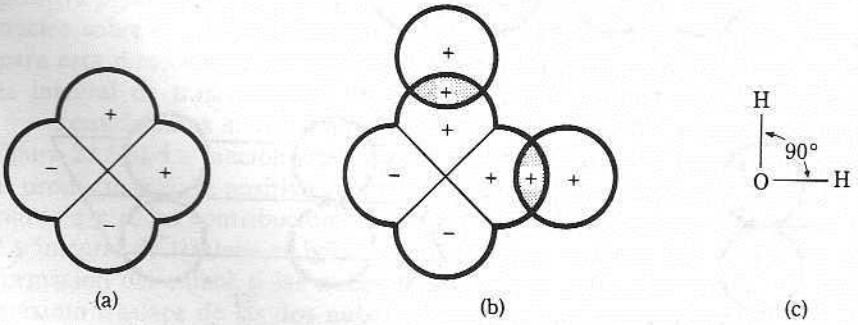


Fig. 23.7 (a) Atomo de oxígeno. (b) Molécula de agua. (c) Angulo de enlace predicho en el agua.

igualmente correctas. Pauling hizo combinaciones lineales de los orbitales s y p_x, p_y y p_z, que representó mediante t_1, t_2, t_3 y t_4. Así,

$$t_1 = a_{11}\psi_{2s} + a_{12}\psi_{2p_x} + a_{13}\psi_{2p_y} + a_{14}\psi_{2p_z};$$
$$t_2 = a_{21}\psi_{2s} + a_{22}\psi_{2p_x} + a_{23}\psi_{2p_y} + a_{24}\psi_{2p_z};$$
$$t_3 = a_{31}\psi_{2s} + \cdots\cdots\cdots + \vdots$$
$$t_4 = a_{41}\psi_{2s} + \cdots\cdots\cdots + a_{44}\psi_{2p_z}.$$

Las constantes $a_{11}, a_{12}, \ldots$ se determinan por medio de las condiciones: (1) las cuatro nuevas descripciones serán equivalentes en su extensión espacial; (2) la extensión de los orbitales será lo más grande posible para que el traslape sea máximo. Es posible determinar los coeficientes $a_{11}, a_{12}, \ldots$ de manera que se formen cuatro orbitales equivalentes con extensión máxima. Estos cuatro orbitales nuevos están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. En la figura 23.8(a) se muestra la forma de uno de estos orbitales, y el conjunto de los cuatro se muestra en la figura 23.8(b). Los orbitales t_1, t_2, t_3 y t_4 se denominan

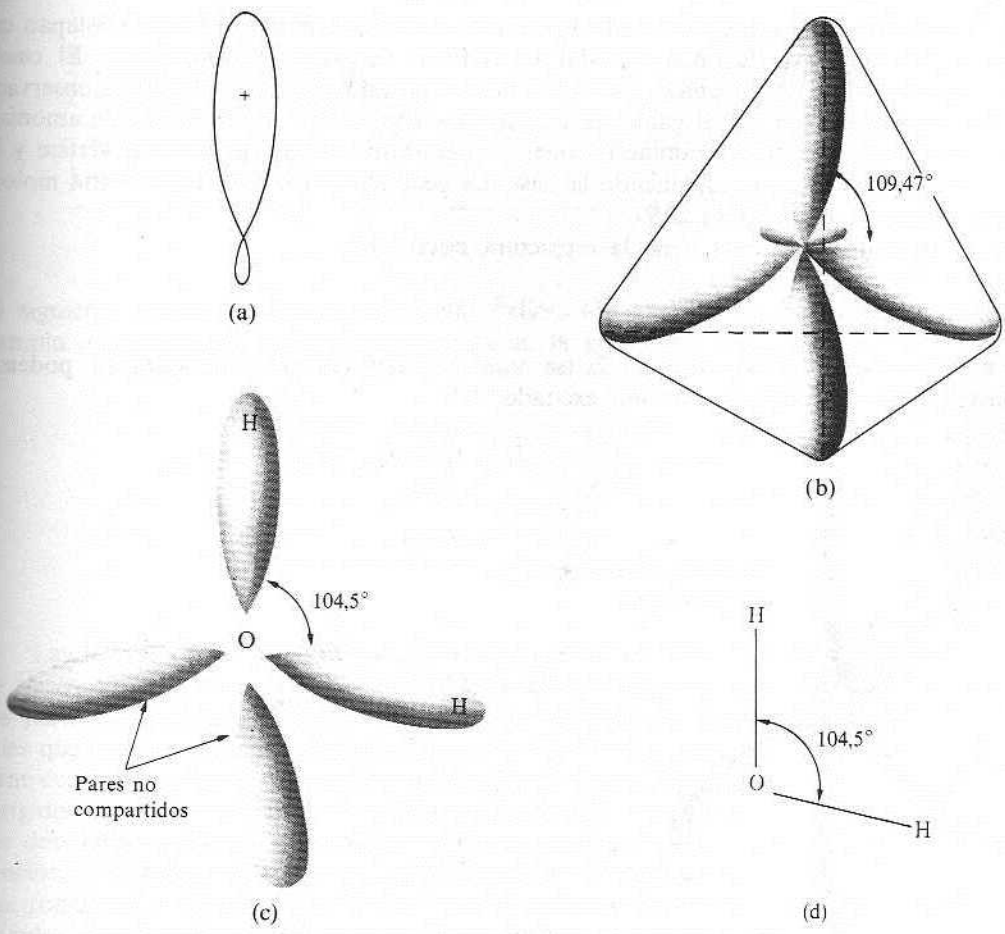


Fig. 23.8 Geometría orbital tetraédrica. (a) Híbrido tetraédrico. (b) Conjunto de cuatro híbridos tetraédricos. (c) Molécula de agua. (d) Geometría molecular angular.

orbitales híbridos (o mixtos). El proceso de realizar combinaciones lineales se denomina hibridación (o mezclado). Estos orbitales en particular se llaman híbridos tetraédricos o híbridos sp^3. La extensión de los orbitales híbridos es mucho mayor que la de cualquiera de los s y p por separado. El traslape y, por tanto, la fuerza del enlace son correspondientemente mayores.

Podemos considerar al átomo de oxígeno como aquel con la configuración electrónica,

$$\text{O:} \quad 1s^2 \quad t_1^2 t_2^2 t_3 t_4.$$

Dos de los híbridos tetraédricos, t_1 y t_2, están ocupados por pares de electrones; los dos restantes, t_3 y t_4, están ocupados por un solo electrón y pueden formar enlaces con átomos como el hidrógeno (Figs. 23.8c y d). El ángulo entre estos enlaces debería ser el ángulo tetraédrico, 109,47°. Este valor está mucho más cerca del valor observado en el agua, 104,5°, que el valor de 90° predicho basándose en el ángulo entre los orbitales p simples.

De forma similar, la configuración electrónica del átomo de nitrógeno puede escribirse como

$$\text{N:} \quad 1s^2 \quad t_1^2 t_2 t_3 t_4.$$

Así, en el NH_3 las funciones de onda 1s de los tres átomos de hidrógeno se traslapan con tres de las funciones de onda híbridas tetraédricas del átomo de nitrógeno. El cuarto híbrido tetraédrico está ocupado por el par no compartido. El ángulo de enlace observado, 107,3°, está muy próximo al valor tetraédrico predicho, 109,5°. La molécula de amoniaco es, por consiguiente, una pirámide trigonal, con el átomo de nitrógeno en el vértice y los tres átomos de hidrógeno definiendo la base. La geometría orbital y la geometría molecular se muestran en la figura 23.9.

El átomo de carbono tiene la estructura electrónica,

$$\text{C:} \quad 1s^2 \quad 2s^2 2p^2.$$

Si no pareamos los dos electrones 2s (se requiere cierta energía para lograrlo), podemos escribir para el átomo de carbono excitado, C*,

$$\text{C*:} \quad 1s^2 \quad t_1 t_2 t_3 t_4.$$

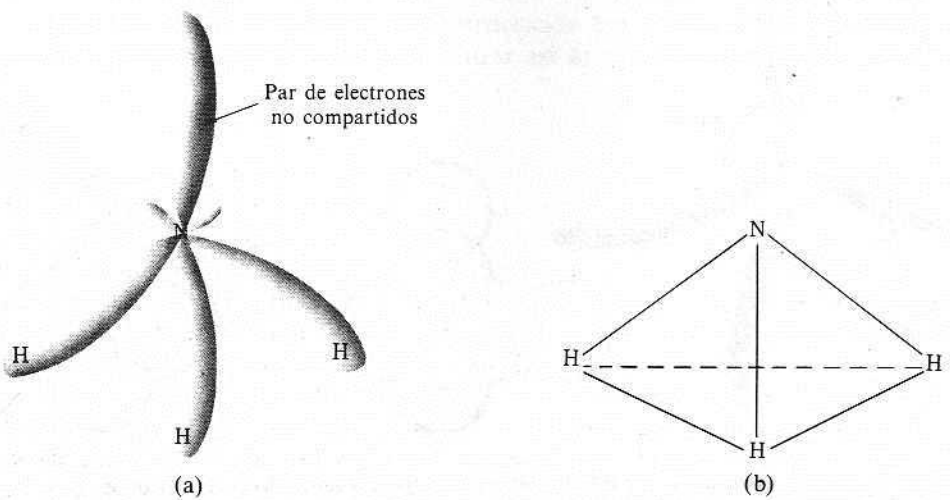


Fig. 23.9 Geometría del amoniaco. (a) Geometría orbital tetraédrica. (b) Geometría molecular piramidal.

Esto es, existe un electrón no pareado en cada uno de los híbridos tetraédricos. El carbono puede formar un enlace con cuatro átomos de hidrógeno distintos. La molécula de metano, CH_4, es un tetraedro regular con el átomo de carbono en el centro y los cuatro átomos de hidrógeno en los vértices. El valor observado para el ángulo H—C—H es 109,5° dentro del error experimental.

Por tanto, para átomos cuya capa de valencia contiene los orbitales s, p_x, p_y y p_z, la geometría de los compuestos que involucran sólo enlaces sencillos está basada en una geometría orbital tetraédrica. La disposición de los núcleos en la molécula, la geometría molecular, depende de cuántos orbitales tetraédricos están ocupados por pares no compartidos. El siguiente grupo de especies isoelectrónicas ilustra este punto.

Ocupación de los orbitales tetraédricos	*Molécula*				*Geometría molecular*
4 enlaces sencillos	BH_4^-	CH_4	NH_4^+		tetraédrica
3 enlaces sencillos + 1 par no compartido			$:NH_3$	$:OH_3^+$	piramidal
2 enlaces sencillos + 2 pares no compartidos			$\ddot{:}NH_2^-$	$\ddot{:}OH_2$	angular
1 enlace sencillo + 3 pares no compartidos			$:\ddot{N}H^{2-}$	$:\ddot{O}H^-$	lineal

El siguiente grupo de oxianiones isoelectrónicos de azufre y cloro proporciona otro ejemplo de geometrías moleculares basadas en la geometría orbital tetraédrica.

Tetraédrica	*Piramidal*	*Angular*	*Lineal*
ClO_4^-	$:ClO_3^-$	$\ddot{:}ClO_2^-$	$:\ddot{C}lO^-$
SO_4^{2-}	$:SO_3^{2-}$		

Las formas de las moléculas pueden interpretarse en función de la *repulsión de pares de electrones de la capa de valencia* (RPECV). Esta teoría está basada en el hecho de que los pares de electrones se repelen entre sí y los estados de la geometría molecular serán tales que la repulsión entre todos los pares de electrones sea mínima. Así, si una molécula tiene cuatro pares de electrones equivalentes, éstos deben encontrarse en orbitales que estén dirigidos a los vértices de un tetraedro para que la repulsión sea mínima. De forma similar, las desviaciones del valor tetraédrico para el ángulo de enlace pueden interpretarse en función de la repulsión de los pares de electrones. Por ejemplo, en el agua los pares de electrones no compartidos se repelen entre sí más que los de los enlaces; por tanto, los ángulos de enlace se cierran un poco. En amoniaco, la repulsión entre los pares de enlace es menor que entre el par no enlazante y los pares enlazantes, y de nuevo el ángulo de enlace se cierra un poco.

23.7 ESTRUCTURAS CON ENLACES MULTIPLES

Si la estructura clásica de una molécula implica un enlace doble en el átomo central, siendo los otros enlaces sencillos, entonces los híbridos incluirán sólo los orbitales s, p_x y p_y; el orbital p_z permanece intacto. Por tanto, podemos formar los híbridos trigonales, tr:

$$tr_1 = a_{11}\psi_{2s} + a_{12}\psi_{2p_x} + a_{13}\psi_{2p_y};$$
$$tr_2 = a_{21}\psi_{2s} + \cdots ;$$
$$tr_3 = a_{31}\psi_{2s} + \cdots + a_{33}\psi_{2p_y}.$$

Los requisitos de que los tres orbitales tengan extensión máxima y sean equivalentes entre sí producen tres orbitales que están dirigidos a los vértices de un triángulo equilátero en el plano xy. El conjunto de híbridos sp^2 se ilustra en la figura 23.10. El orbital no hibridizado p_z tiene su densidad de carga encima y debajo del plano de los orbitales híbridos.

Las configuraciones electrónicas de varios átomos del primer periodo son:

B: $1s^2\ tr_1 tr_2 tr_3$;
C: $1s^2\ tr_1 tr_2 tr_3 2p_z$;
N: $1s^2\ tr_1^2 tr_2 tr_3 2p_z$;
O: $1s^2\ tr_1^2 tr_2^2 tr_3 2p_z$.

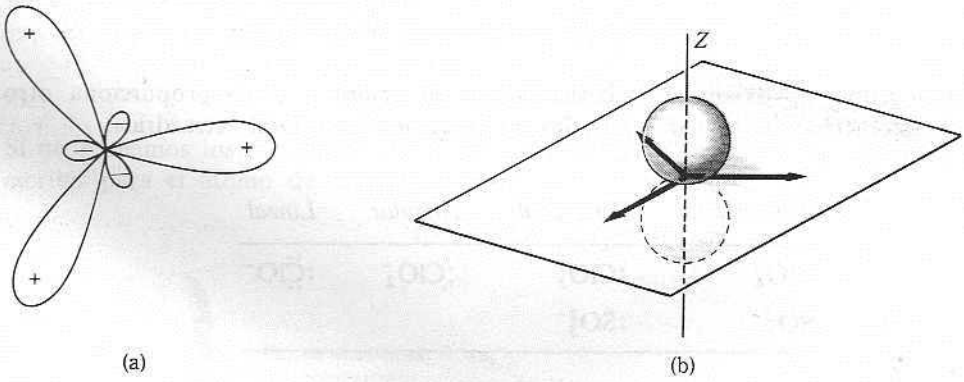
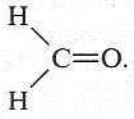


Fig. 23.10 (a) Híbridos sp^2. (b) Híbridos sp^2 con orbital p_z.

El ejemplo más sencillo es el formaldehído, H_2CO, que tiene la estructura clásica



Si el átomo de carbono y el de oxígeno tienen hibridación sp^2, la estructura del enlace se ve como en la figura 23.11. El átomo de carbono forma tres enlaces sigma (σ) con los dos átomos de hidrógeno y con el átomo de oxígeno. (Un enlace sigma (σ) tiene su densidad de carga concentrada a lo largo del eje internuclear entre los dos átomos

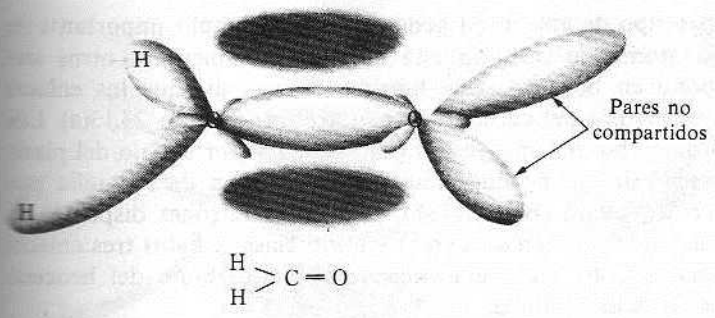


Fig. 23.11 Nubes de carga en formaldehído.

enlazados.) El último enlace de esta molécula se forma mediante el traslape de los electrones $2p_z$ restantes del carbono y del oxígeno. Estas nubes de carga no tienen densidad en el plano xy; el traslape tiene lugar arriba y debajo del plano. Un enlace formado de esta manera se llama enlace π.

En etileno, ambos átomos de carbono están hibridizados de esta manera; se forma un enlace fuerte σ mediante el traslape de un orbital híbrido de cada átomo de carbono. Los dos híbridos restantes en cada átomo de carbono forman enlaces σ con los orbitales s de los cuatro átomos de hidrógeno. Todos los átomos están en un plano. El traslape de los orbitales p_z de cada átomo de carbono forma el segundo enlace entre los dos átomos de carbono, el enlace π. La nube de carga de los electrones en el enlace π está encima y debajo del plano de los átomos. Las figuras 23.12(a) y 23.12(b) muestran las localizaciones relativas de los enlaces.

La estabilidad ganada por la molécula a través del traslape de los orbitales p_z en el enlace π fuerza a la molécula en una configuración plana. Si el plano de uno de los grupos CH_2 estuviera a 90° del plano del otro, los orbitales p_z no se traslaparían y la molécula sería bastante menos estable en esta configuración. Esto explica la ausencia de rotaciones alrededor del enlace doble y hace posible la existencia de isómeros geométricos, las formas *cis* y *trans* del etileno disustituido.

Cualquier átomo de carbono enlazado a tres átomos en un compuesto estable tiene este tipo de hibridación. Los hidrocarburos alifáticos no saturados no son más que un tipo

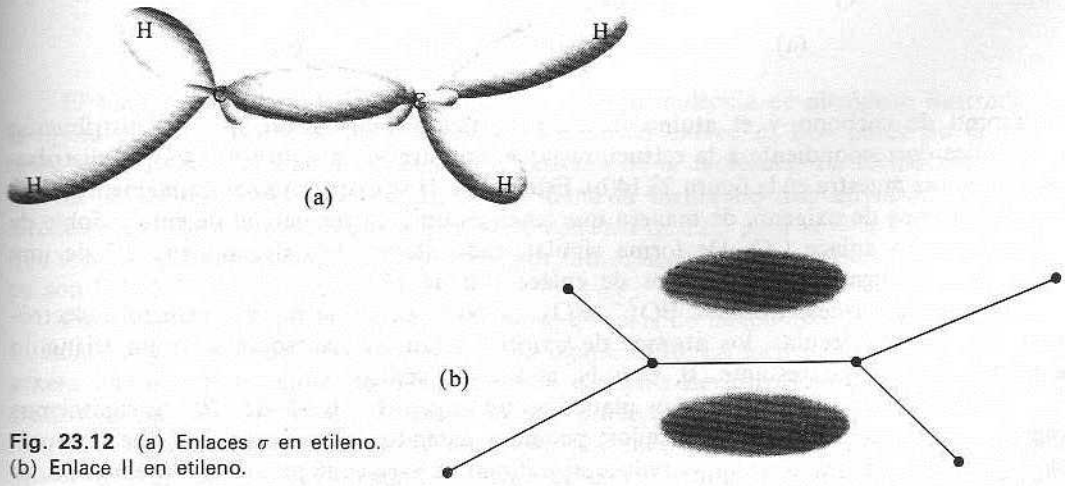


Fig. 23.12 (a) Enlaces σ en etileno. (b) Enlace π en etileno.

de compuestos que incluyen este tipo de enlace. El benceno es un ejemplo importante de un compuesto en el que cada átomo de carbono está enlazado solamente a otros tres átomos. Cada átomo de carbono en benceno tiene hibridación sp^2, así que los enlaces están a 120° en un plano. La estructura del carbono se muestra en la figura 23.13(a). Los orbitales p_z de los seis átomos de carbono se proyectan por encima y por debajo del plano del anillo. El traslape de los orbitales p_z produce una nube en forma de rosquilla por encima y por debajo del plano del anillo (Fig. 23.13b). Hay seis electrones dispersos en estas rosquillas, suficientes para formar tres enlaces en el sentido clásico. Estos tres enlaces están dispersos entre seis posiciones, así que cada enlace carbono-carbono del benceno tiene la mitad del carácter de un enlace doble.

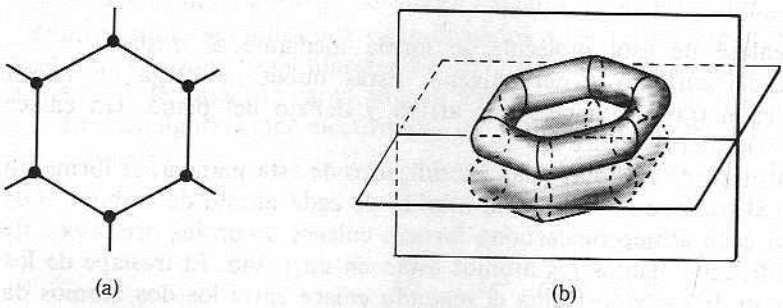
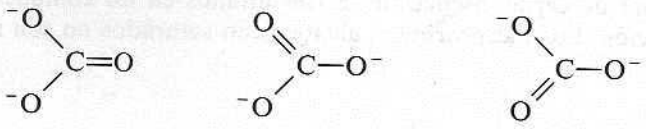


Fig. 23.13 (a) Estructura del carbono en benceno. (b) Enlace II en benceno.

Obsérvese que en el híbrido sp^2 los ángulos de enlace no tienen por qué ser iguales (120°), excepto en casos en los que los tres átomos enlazados al átomo central son los mismos. En el formaldehído, por ejemplo, el ángulo H—C—H es 126°, mientras que los otros dos son 117°.

En el ion carbonato, las estructuras resonantes clásicas son



El átomo de carbono y el átomo de oxígeno tienen hibridación sp^2. La distribución electrónica correspondiente a la estructura (a) se muestra en la figura 23.14(a); la distribución global se muestra en la figura 23.14(b). Este enlace II se distribuye equitativamente sobre los tres átomos de oxígeno, de manera que tenemos un carácter parcial de enlace doble de 1/3 sobre cada enlace CO. De forma similar, cada átomo de oxígeno tiene 2/3 de una carga formal negativa. Los ángulos de enlace son de 120°.

Las especies isoelectrónicas, BO_3^{3-}, CO_3^{2-} y NO_3^- tienen la misma estructura electrónica. En estas moléculas, los átomos de oxígeno están en las esquinas de un triángulo equilátero; el átomo restante, B, C o N, está en el centro.

La molécula de BF_3 también es plana con un ángulo F—B—F de 120°. Si suponemos que sólo hay seis electrones implicados, podemos entender la estructura, ya que la repulsión entre los pares enlazantes se reduce al mínimo en esta configuración. Sin embargo, es

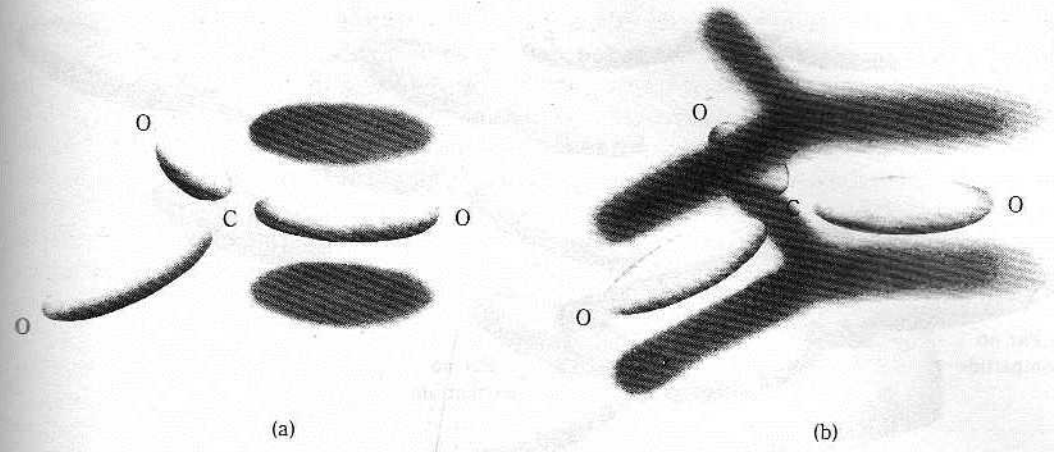
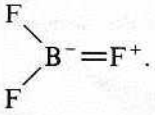


Fig. 23.14 Nubes de carga en el ion carbonato.

isoelectrónica con el ion CO_3^{2-}, por lo que podemos considerar a este compuesto con estructuras CO_3^{2-} del tipo



23.8 ESTRUCTURAS QUE IMPLICAN DOS ENLACES DOBLES O UN ENLACE TRIPLE

Si hacemos la hibridación sólo entre los orbitales s y $2p_z$ (hibridación sp) obtenemos dos híbridos sp, l_1 y l_2, que están situados en direcciones opuestas a lo largo de una línea recta (Fig. 23.15a). Las configuraciones electrónicas para las especies de interés son

$$\begin{aligned} \text{C:} \quad & 1s^2 \; l_1 l_2 2p_x 2p_y; \\ \text{N}^+\text{:} \quad & 1s^2 \; l_1 l_2 2p_x 2p_y; \\ \text{N:} \quad & 1s^2 \; l_1^2 l_2 2p_x 2p_y. \end{aligned}$$

El ejemplo más simple de enlace triple es el de la molécula de nitrógeno ilustrada en la figura 23.15. Se forman dos enlaces π además del enlace σ. Los pares no compartidos están a 180° del enlace sigma a cada extremo de la molécula. La formación de dos enlaces π produce una nube de carga que tiene la forma de una envoltura cilíndrica alrededor del eje de la molécula. (Compárese con la Fig. 22.5 para $m = \pm 1$.) Las especies que son isoelectrónicas con el nitrógeno y, por tanto, tienen la misma estructura electrónica son $C{\equiv}O$, $^-C{\equiv}N$ y $^-C{\equiv}C^-$.

En la molécula de acetileno, ambos átomos de carbono tienen este tipo de hibridación. El enlace σ y los enlaces π se muestran en la figura 23.16. La formación de dos enlaces π genera una envoltura cilíndrica como la de la molécula de nitrógeno de la figura 23.15. Obsérvese que el nitrógeno y el acetileno son isoelectrónicos.

En el dióxido de carbono, el carbono tiene hibridación sp, y la de los oxígenos es sp^2, por lo que la molécula es lineal. Las nubes de carga se muestran en la figura 23.17(a).

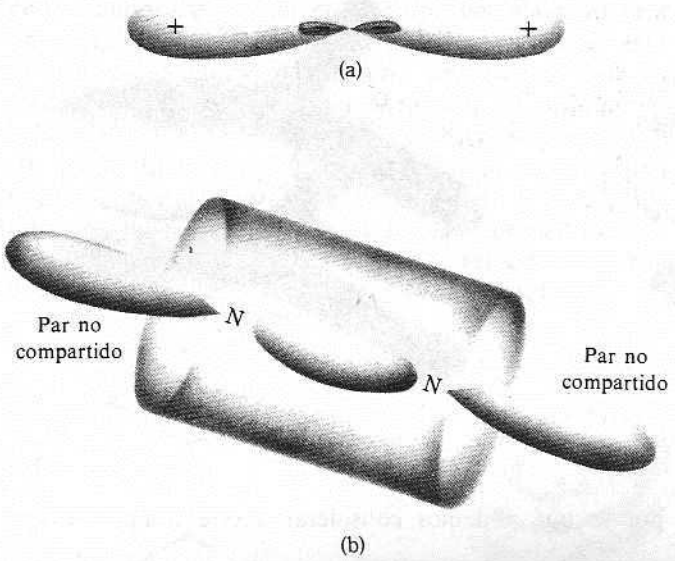


Fig. 23.15 (a) Híbridos lineales *sp*. (b) Los dos enlaces II en nitrógeno.

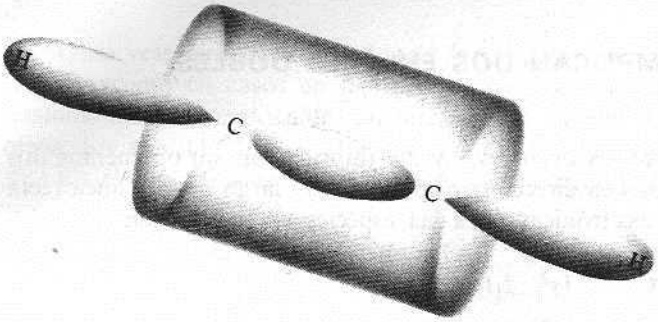


Fig. 23.16 Nubes de carga en acetileno.

Como los enlaces π pudieron haberse formado con el del lado izquierdo por encima y por debajo y el del lado izquierdo hacia el frente y hacia atrás del plano del papel (Fig. 23.17b), el resultado es una envoltura cilíndrica alrededor del eje de la molécula de CO_2, como en el N_2; sin embargo, la densidad de carga en la envoltura es sólo la mitad (Fig. 23.17c). Las especies isoelectrónicas con el CO_2 incluyen $^-N{=}C{=}O$, $^-N{=}C{=}N^-$, $^-N{=}N^+{=}O$, $O{=}N^+{=}O$, $^-N{=}N^+{=}N^-$.

23.9 ORDEN Y LONGITUD DE ENLACE

Es una regla general que un enlace doble entre dos átomos es más fuerte que un enlace sencillo, y que un enlace triple es más fuerte que uno doble. Cuanto más alto sea el orden de enlace, más fuerte será éste. También es una regla general que el aumento de la fuerza

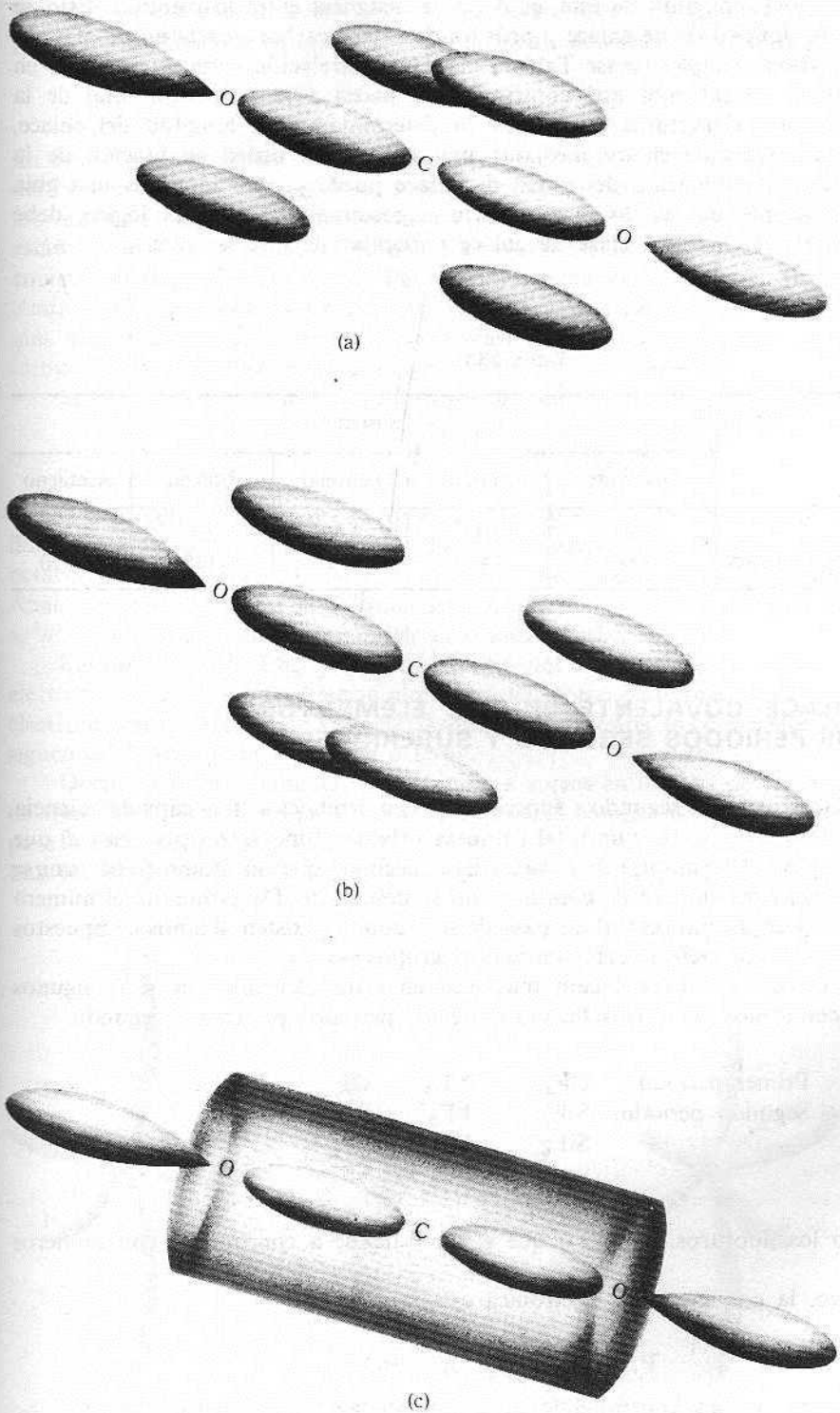


Fig. 23.17 (a) y (b) Posibles modos de traslape para enlaces II en CO_2. (c) Nube de carga real en CO_2.

del enlace disminuye la longitud de éste, es decir, la distancia entre los átomos. Esto se ilustra mediante las longitudes de enlace y órdenes de enlace carbono-carbono de algunos compuestos de carbono simples (véase Tabla 23.1). Una correlación como la indicada en esta tabla es útil si no sabemos qué contribuciones hacen a la estructura total de la molécula las diferentes estructuras resonantes. Si determinamos la longitud del enlace, puede estimarse el orden de enlace mediante una gráfica del orden en función de la longitud de enlace. La estimación del orden de enlace puede proporcionarnos una guía sobre las contribuciones de las diversas estructuras resonantes. Como es lógico, debe elaborarse la correlación para la clase de enlace particular de que se trate.

Tabla 23.1

	Sustancia				
	Diamante	Grafito	Benceno	Etileno	Acetileno
Orden de enlace	1,0	1,33	1,50	2,0	3,0
Longitud de enlace C—C/pm	154	142	139	135	120

23.10 EL ENLACE COVALENTE EN LOS ELEMENTOS DE LOS PERIODOS SEGUNDO Y SUPERIORES

Los elementos de los periodos segundo y superiores tienen orbitales *d* en la capa de valencia, además de los orbitales *s* y *p*. Hay un total de nueve orbitales (uno *s*, tres *p* y cinco *d*) que pueden utilizarse para la formación de enlaces. Es concebible que un átomo pueda unirse hasta a otros nueve. Este número de coordinación se desconoce. De ordinario, el número de átomos unidos a un átomo central no pasa de seis, aunque existen algunos compuestos en los cuales hay unidos siete u ocho átomos o grupos.

El número común de coordinación más alto en estos elementos es seis; algunos ejemplos los encontramos en ciertos fluoruros de los periodos primero y segundo.

Primer periodo:	CF_4	NF_3	OF_2	F_2
Segundo periodo:	SiF_4	PF_3	S_2F_2	ClF_3
	SiF_6^{2-}	PF_5	SF_4	
		PF_6^-	SF_6	

Se han escogido los fluoruros, debido a que el flúor tiende a coordinarse con números altos.

En el fósforo, la configuración electrónica es

$$\text{P:} \quad 3s^2 \quad 3p_x \quad 3p_y \quad 3p_z.$$

Como hay tres electrones no pareados, la valencia es tres. En este estado, el fósforo forma el mismo tipo de compuestos trivalentes que el N: NH_3, PH_3, NF_3, PF_3. Debido a la

presencia de orbitales *d* vacíos en la *capa de valencia*, se requiere un consumo relativamente pequeño de energía para formar P* pentavalente con cinco electrones no pareados:

$$P^*: \quad 3s \quad 3p_x \quad 3p_y \quad 3p_z \quad 3d.$$

En este estado, el fósforo puede formar enlaces con cinco átomos vecinos, como en el caso del PF_5, PCl_5. Los orbitales empleados tienen hibridación, híbridos sp^3d, y están dirigidos a los vértices de una bipirámide trigonal (Fig. 23.18). El fósforo y tres de los átomos de flúor están en un plano, los dos átomos restantes de flúor están colocados simétricamente encima y debajo de este plano. Para promover un electrón en el nitrógeno, el electrón tendría que ser pasado de la capa de valencia a una capa de número cuántico principal más alto. La energía requerida sería demasiado alta como para ser compensada por la formación de dos enlaces adicionales.

Si añadimos un electrón al fósforo pentavalente, obtenemos la especie hexavalente P^-:

$$P^-: \quad 3s \quad 3p_x \quad 3p_y \quad 3p_z \quad 3d \quad 3d.$$

Puede considerarse al ion PF_6^- como un compuesto de P^- con seis átomos neutros de flúor. La hibridación sp^3d^2 produce seis enlaces equivalentes dirigidos a los vértices de un octaedro regular (Fig. 23.19a). (Un *octa*edro tiene *ocho caras*, pero sólo *seis* vértices.) Análogamente, el átomo de S forma enlaces con seis átomos en el SF_6; la hibridación es sp^3d^2 y la configuración geométrica es octaédrica (Fig. 23.19b).

Las especies PF_5, PF_6^- y SF_6 son excepciones a la regla del octeto. En el PF_5 hay diez electrones en el grupo de valencia alrededor del átomo de fósforo; en PF_6^- y SF_6 hay doce electrones en los grupos de valencia. A diferencia de éstos, los elementos de la primera fila siguen estrictamente la «regla del octeto».

Debido a la disponibilidad de orbitales *d* vacíos en la capa de valencia, los elementos de transición pueden formar diversos compuestos complejos. El par electrónico necesario para el enlace es proporcionado por una molécula o grupo *donante*, como el NH_3 o CN^-. Las hibridaciones más comunes y su geometría se resumen en la tabla 23.2.

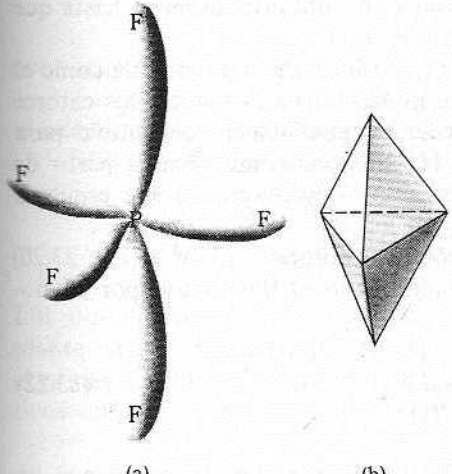


Fig. 23.18 (a) PF_5. (b) Bipirámide trigonal.

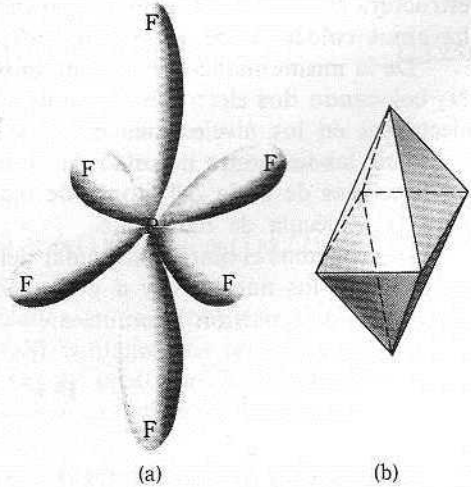


Fig. 23.19 (a) PF_6^-. (b) Octaedro regular.

Tabla 23.2

Hibridación	Geometría	Hibridación	Geometría
sp	Lineal	sp^2d	Cuadrada planar
sp^2	Trigonal planar	sp^3d	Trigonal bipiramidal
sp^3	Tetraédrica	sp^3d^2	Octaédrica

23.11 NIVELES MOLECULARES DE ENERGIA

En el método orbital molecular consideramos que el movimiento de un electrón en el campo potencial se debe a todos los núcleos presentes en la molécula. Primero ordenamos los núcleos en posiciones específicas fijas; por ejemplo, en la figura 23.20 tenemos cuatro núcleos, a, b, c, d, con cargas positivas Z_a, Z_b, Z_c, Z_d. El hamiltoniano para un electrón está expresado, en unidades de a_0 y E_h, como

$$\mathbf{H} = -\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z_a}{r_{a1}} - \frac{Z_b}{r_{b1}} - \frac{Z_c}{r_{c1}} - \frac{Z_d}{r_{d1}} + C. \tag{23.21}$$

La constante C es la suma de las repulsiones internucleares y es independiente de las coordenadas electrónicas; por ende, si $\psi(1)$ es la función de onda apropiada, la contribución a la energía de las repulsiones internucleares es $\int \psi C\psi \, d\tau = C \int \psi\psi \, d\tau = C$. En consecuencia, al comienzo podemos dejar de lado el término de repulsión internuclear en el hamiltoniano y sumarlo simplemente al final del cálculo. En principio, podríamos resolver la ecuación de Schrödinger y obtener un conjunto de funciones de onda y de niveles de energía apropiados para el movimiento de un electrón en la estructura molecular. Estas funciones de onda se denominan *orbitales moleculares* (OM). Con tal conjunto de funciones de onda para una geometría molecular dada, podría construirse la estructura electrónica de la molécula de forma muy parecida a como se construye la estructura de un átomo a partir de las funciones de onda del hidrógeno atómico. Por ejemplo, representamos la estructura del átomo de carbono colocando dos electrones en cada nivel atómico hasta que hayamos colocado los seis en los orbitales de menor energía.

De la misma manera, representamos la estructura electrónica de una molécula como el N_2 colocando dos electrones en cada nivel de energía molecular hasta colocar los catorce electrones en los niveles más bajos. Podemos proceder de una manera cualitativa para construir las funciones de onda de un electrón para las moléculas diatómicas a partir de las funciones de onda del átomo de hidrógeno. Empezaremos estableciendo este esquema para la molécula de hidrógeno.

Si escogemos el marco molecular del hidrógeno, con dos protones, entonces (Fig. 23.20) no aparecen los núcleos c y d y $Z_a = Z_b = 1$; el hamiltoniano es (ignorando por el momento $1/R$, la repulsión internuclear)

$$\mathbf{H} = -\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}}. \tag{23.22}$$

Supongamos que los protones a y b están infinitamente alejados. Si colocamos un electrón en este sistema, en el estado de menor energía puede estar tanto en el núcleo a, descrito por $\psi_a(1) = 1s_a$, como en el núcleo b, descrito por $\psi_b(1) = 1s_b$. Cualquiera de estas

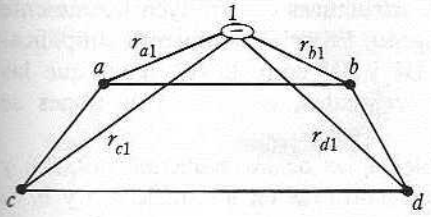


Fig. 23.20 Coordenadas para un electrón en el campo de cuatro núcleos.

dos $\psi_a(1)$ o $\psi_b(1)$ son aceptables mientras los núcleos estén infinitamente separados. Conforme se aproximan los núcleos, debemos disponer de una función de onda que sea adecuada para toda la molécula. Como los protones a y b son idénticos, la función de onda debe ser simétrica o antisimétrica ante el intercambio de los núcleos. Si $\mathbf{I}_N$ es el operador que intercambia las coordenadas nucleares, entonces

$$\mathbf{I}_N\psi_a(1) = \psi_b(1) \qquad \text{y} \qquad \mathbf{I}_N\psi_b(1) = \psi_a(1).$$

Empleando estas dos ecuaciones, obtenemos las combinaciones lineales

$$\psi_g(1) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}[\psi_a(1) + \psi_b(1)] \tag{23.23}$$

y

$$\psi_u(1) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}[\psi_a(1) - \psi_b(1)] \tag{23.24}$$

como las funciones simétrica $\psi_g(1)$ y antisimétrica, $\psi_u(1)$. Sean E_g y E_u, respectivamente, las energías de estos dos niveles. Cuando la distancia internuclear R es infinita, $E_g = E_u$. A medida que se aproximan los núcleos, E_u aumenta y E_g disminuye. Tenemos para la molécula dos niveles de energía distintos que corresponden a dos funciones de onda diferentes.

La función de onda para un par de electrones en el nivel de energía más bajo, E_g, es

$$\Psi = \frac{1}{2(1+S)}[\psi_a(1) + \psi_b(1)][\psi_a(2) + \psi_b(2)], \tag{23.25}$$

si aceptamos que los electrones se mueven independientemente.

Si desarrollamos la función de onda de la ecuación (23.25), obtenemos

$$\Psi = \frac{1}{2(1+S)}[\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2) + \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)]. \tag{23.26}$$

Los dos últimos términos son las funciones utilizadas en la exposición del enlace mediante un par de electrones. La descripción por OM contiene dos términos adicionales: el primero, $\psi_a(1)\psi_a(2)$, corresponde a ambos electrones del protón a. El segundo, $\psi_b(1)\psi_b(2)$, tiene ambos electrones en el protón b. Las estructuras químicas se escribirían

$$\text{III} \qquad \mathrm{H}_a^{\cdot 1-}{}_{\cdot 2} \qquad \mathrm{H}_b^{+},$$

$$\text{IV} \qquad \mathrm{H}_a^{+} \qquad {}^{1}_{2}{}^{\cdot}\mathrm{H}_b^{-}.$$

Las estructuras III y IV son estructuras iónicas. Estas estructuras contribuyen ligeramente (~3 %) a la estructura global de la molécula de hidrógeno. En este tratamiento simplificado de orbitales moleculares, las estructuras iónicas III y IV contribuyen igual que las estructuras covalentes I y II. En tratamientos más refinados, estas contribuciones se reducen a un valor más realista.

Podemos hacer combinaciones lineales comparables a las de las ecuaciones (23.23) y (23.24) con cualquier otro par de orbitales equivalentes centrados en los núcleos a y b. Si empleamos orbitales $1s$ en los dos átomos, la notación sería

$$1s\sigma_g = 1s_a + 1s_b \tag{23.27}$$

y

$$1s\sigma_u = 1s_a - 1s_b. \tag{23.28}$$

El símbolo σ se emplea para designar un OM que tiene su densidad de carga concentrada a lo largo del eje internuclear. El símbolo π se emplea para los OM que tienen una densidad de carga nula sobre el eje internuclear.

En la figura 23.21 se muestra la simetría de las distintas combinaciones de orbitales s y p. En el extremo derecho tenemos la función de onda; un poco a la izquierda, las superficies de frontera para los orbitales según aparecen sobre los dos átomos separados; en el centro, la superficie de frontera en el OM; en el extremo izquierdo, la superficie de frontera como aparece en el «átomo unido», esto es, si empujamos los dos núcleos hasta unirlos. Lo importante de la figura 23.21 es que los estados de los átomos separados del extremo derecho deben estar en correlación con los estados del átomo unido, en el extremo izquierdo, que tengan la misma simetría.

Ya hemos descrito el aspecto g y u de la simetría de la función de onda. La correlación entre los estados del átomo separado y el átomo unido depende de una propiedad de simetría diferente: la posición de los nodos en la función de onda.

Un nodo en la función de onda aparece en cualquier punto o sobre cualquier superficie donde la función es cero. Siempre que se combinan dos funciones de onda equivalentes mediante sustracción, se crea un nodo exactamente en el plano a la mitad de la distancia entre los dos núcleos. Es más, el nodo permanece exactamente en el mismo lugar, en medio de los núcleos, con independencia de si $R = \infty$ o $R = 0$. Por esta razón, la función $s_a - s_b$ se parece a una función p sobre el átomo unido y, en consecuencia, debe correlacionarse con una función p. Si se obtienen nodos mediante la suma de dos funciones p con sus lóbulos positivos enfrentados, como en $(p_z)_a + (p_z)_b$, la suma de las dos funciones mueve los nodos (que en principio estaban situados sobre el núcleo) ligeramente hacia afuera de las posiciones nucleares. Conforme los núcleos se acercan, las posiciones nodales se alejan más y más de los núcleos. Cuando los dos núcleos se juntan para formar el átomo unido, los nodos se han movido a $+\infty$ y $-\infty$; la función de onda parece una función s. Por tanto, $(p_z)_a + (p_z)_b$ debe correlacionarse con una función s del átomo unido. Debido a que el átomo unido tendrá una carga nuclear $Z_a + Z_b$, los niveles energéticos del átomo unido son en general mucho menores que las energías de los orbitales correspondientes en los átomos separados. En la figura 23.22 mostramos los niveles de energía y las correlaciones entre ellos.

Un orbital que se correlaciona con un orbital en el átomo unido que tiene menor energía que los átomos separados es un *orbital de enlace*. Un orbital que se correlaciona con un orbital del átomo unido que tiene una energía más alta es un *orbital de antienlace*. El número de enlaces se mide mediante el exceso en el número de pares de enlace respecto al número de pares de antienlace. Si usamos el orden de los niveles energéticos en la

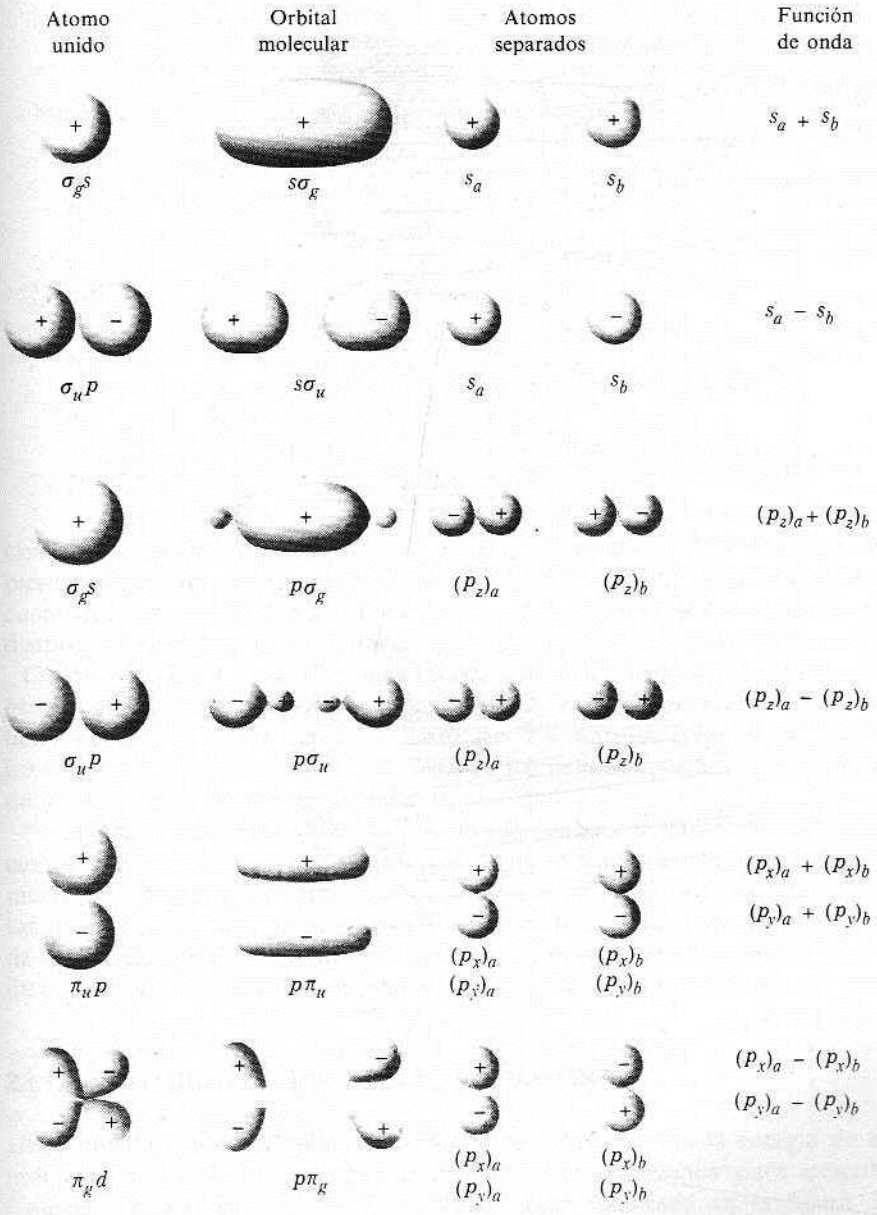


Figura 23.21

posición de la línea vertical apropiada en la figura 23.22, podemos describir los enlaces en una molécula diatómica colocando un par de electrones en cada nivel, empezando por el nivel más bajo. Los resultados se muestran en la tabla 23.3. Se observa que el modelo orbital molecular predice el paramagnetismo de la molécula de O_2. El orbital más externo, $(2p\pi_g)$, contiene sólo dos electrones. Como hay dos orbitales $(2p\pi_g)$ de la misma energía, que difieren sólo en orientación, pueden contener un total de cuatro electrones. En consecuencia, los espines de los dos electrones del orbital $(2p\pi_g)$ de la molécula de oxígeno no están pareados y la molécula tiene un momento magnético.

Podemos extender el método con relativa facilidad para tratar diatómicas heteronu-

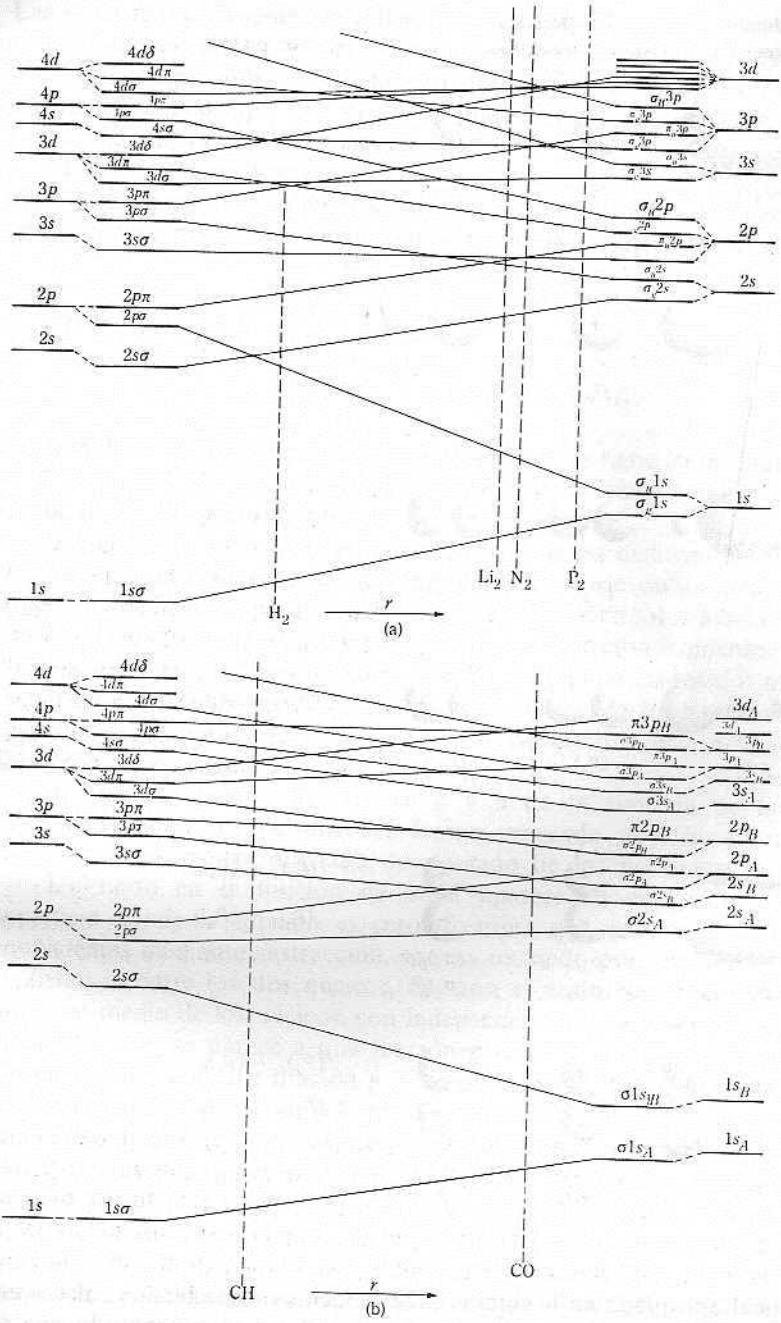


Fig. 23.22 Diagramas de correlación para moléculas diatómicas. En el extremo izquierdo y en el extremo derecho se dan los orbitales en los átomos unidos y separados, respectivamente; al lado están los orbitales de la molécula para distancias internucleares muy pequeñas y muy grandes, respectivamente. La región intermedia corresponde a distancias internucleares intermedias. Las líneas punteadas verticales dan las posiciones aproximadas en el diagrama que corresponden a las moléculas indicadas. Obsérvese que la escala de r en esta figura no es lineal, sino que se hace pequeña rápidamente en el lado derecho. (De *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol. 1, por G. Herzberg. © 1950 por Litton Educational Publishing, Inc. Reimpreso con permiso de Wadsworth Publishing Company, Belmont, California 94002.)

Tabla 23.3
Configuraciones electrónicas en moléculas diatómicas homonucleares

Molécula	Número de electrones	Configuración electrónica	Pares de enlace	Pares de antienlace	Enlaces
H_2	2	$(1s\sigma_g)^2$	1	0	1
He_2	4	$(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2$	1	1	0
Li_2	6	$(He)_2(2s\sigma_g)^2$	2	1	1
Be_2	8	$(He)_2(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2$	2	2	0
B_2	10	$(Be)_2(2p\sigma_g)^2$	3	2	1
C_2	12	$(Be)_2(2p\sigma_g)^2(2p\pi_u)^2$	4	2	2
N_2	14	$(Be)_2(2p\sigma_g)^2(2p\pi_u)^4$	5	2	3
O_2	16	$(Be)_2(2p\sigma_g)^2(2p\pi_u)^4(2p\pi_g)^2$	5	3	2
F_2	18	$(Be)_2(2p\sigma_g)^2(2p\pi_u)^4(2p\pi_g)^4$	5	4	1
Ne_2	20	$(Be)_2(2p\sigma_g)^2(2p\pi_u)^4(2p\pi_g)^4(2p\sigma_u)^2$	5	5	0

cleares. Como la molécula heteronuclear no tiene la simetría de intercambio nuclear, se pierde el carácter g y u, pero el resto de la notación permanece igual. El diagrama de correlación se complica debido a las diferencias de energía del electrón en los dos átomos distintos separados. Debe notarse que las especies isoelectrónicas como N≡N, C≡O, $^-$C≡N, $^-$C≡C$^-$ y N≡O$^+$, tienen esencialmente la misma configuración electrónica que el N≡N que se muestra en la tabla 23.3, sin el carácter g y u en el caso de especies heteronucleares. La extensión a moléculas no lineales requiere la introducción de una forma compleja de describir la simetría de los orbitales; se emplea la notación de la teoría de grupos para los tipos de simetría.

El sistema de niveles de energía para los orbitales moleculares de moléculas diatómicas se representa esquemáticamente a menudo como en la figura 23.23, en la que los niveles de energía de los dos átomos separados se muestran a ambos lados de la figura, y los niveles de energía de la molécula, en el centro. Esta figura enfatiza el desdoblamiento de los niveles atómicos a medida que los átomos se acercan. Este desdoblamiento como función de la distancia internuclear se muestra en la figura 23.1 para los niveles $1s\sigma_g$ y $1s\sigma_u$.

23.12 FUNCIONES DE ONDA Y SIMETRIA

Debe quedar claro que una propiedad física escalar, como la energía de una molécula, es independiente del sistema de coordenadas que empleamos para describir la molécula. Considérese, por ejemplo, la molécula de agua mostrada en la figura 23.24, en la que hemos escogido dos sistemas de coordenadas distintos para describir la molécula. Suponiendo que es posible realizar el cálculo de la energía en cualquiera de los sistemas de coordenadas, el resultado final obtenido debe ser el mismo. El cálculo mediante el sistema de coordenadas de la figura 23.24(b) sería mucho más complicado de realizar, pero daría el mismo resultado.

Considérese primero una molécula simétrica como el H_2O, que tiene sólo funciones de onda no degeneradas. Supóngase que hemos colocado esta molécula de una manera conveniente en un sistema de coordenadas como el ilustrado en la figura 23.24(a). Si sometemos a la molécula a una *operación de simetría* (una operación que lleva cada parte de la molécula a la misma posición o intercambia partes idénticas de la molécula), el operador hamiltoniano es invariante bajo la operación de simetría y la función de onda

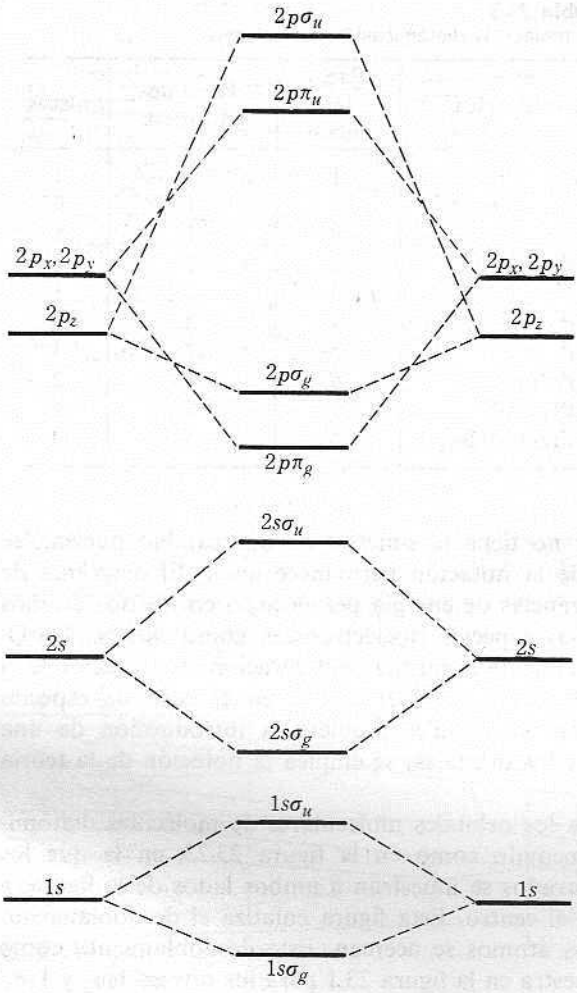


Fig. 23.23 Desdoblamiento de los niveles atómicos en una molécula.

que describe a la molécula debe mantenerse invariante o cambiar sólo su signo algebraico por la operación de simetría. Como la energía depende de la integral de la función producto, $\psi^*(\mathbf{H}\psi)$, un cambio de signo dejará este integrando invariante; el cambio de signo se producirá dos veces, una vez en ψ^* y otra en $\mathbf{H}\psi$, de manera que los dos signos negativos darán un producto positivo. Por consiguiente, la función $\psi^*(\mathbf{H}\psi)$ es invariante incluso si cambia el signo de ψ. En consecuencia, la simetría de la situación exige que

$$\mathbf{R}\psi = \psi \quad \text{o que} \quad \mathbf{R}\psi = -\psi, \tag{23.29}$$

donde **R** es el operador correspondiente a cualquier operación de simetría de la molécula. Si ψ es invariante bajo esta operación, entonces ψ es *simétrica* en la operación **R**. Si ψ cambia de signo, entonces ψ es *antisimétrica* en **R**.

En moléculas con mayor simetría, la función de onda puede er un elemento de un conjunto degenerado; si es así, algunas operaciones de simetría transformarán la función de onda en una combinación lineal de las funciones de onda del conjunto degenerado. La energía sigue siendo invariante en la operación de simetría. Trataremos este tipo de complicaciones en el estudio de la molécula de NH_3.

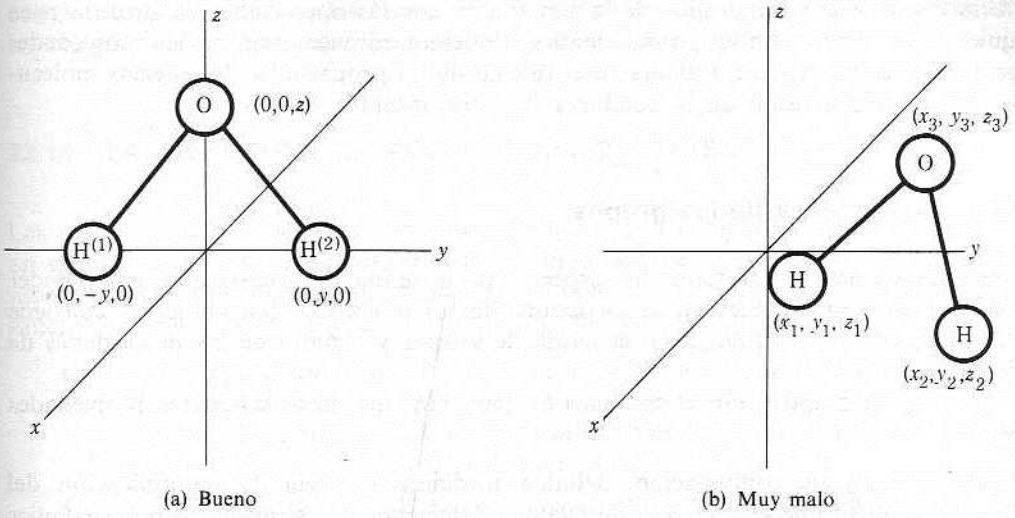


Fig. 23.24 Sistemas de coordenadas para la molécula de H_2O.

Antes de considerar las consecuencias de este comportamiento de la función de onda bajo las operaciones de simetría, haremos una pausa para introducir algún vocabulario de la teoría de grupos.

23.13 INTERLUDIO MATEMATICO

Se dice que una figura o una molécula tiene ciertos elementos de simetría. Se asocian una o más operaciones de simetría a cada elemento de simetría. Una operación de simetría puede dejar algunas o todas las partes de una figura en la misma posición o puede intercambiar alguna o todas las partes idénticas de una figura.

Hay cuatro tipos de elementos de simetría; estos elementos, con sus operaciones de simetría correspondientes y los símbolos para las operaciones, son:

Elemento de simetría	*Operación de simetría*	*Símbolo para la operación de simetría*
Plano de simetría	Reflexión en el plano	σ
Centro de simetría	Inversión a través del centro de simetría. Esta cambia el signo de todas las coordenadas de todas las partículas.	$\mathbf{i}$
Eje de simetría n-ple	Rotación alrededor del eje con un ángulo $(2\pi/n)$, $2(2\pi/n)$, $3(2\pi/n)$, ..., $(n-1)(2\pi/n)$.	$\mathbf{C}_n, \mathbf{C}_n^2, \mathbf{C}_n^3 \cdots \mathbf{C}_n^{n-1}$,
Eje impropio de simetría	Rotación con un ángulo $2\pi/n$ seguido por la reflexión en un plano perpendicular al eje de rotación.	$\mathbf{S}_n$

Una consecuencia importante de la simetría es que las operaciones de simetría para cualquier figura forman un grupo matemático. Podemos entonces emplear las propiedades del grupo como una poderosa ayuda en el cálculo de las propiedades de sistemas moleculares y en la comprensión de la conducta de estos sistemas.

23.13.1 Propiedades de los grupos

No necesitamos desarrollar todos los aspectos de la teoría de grupos para comprender algunas de sus implicaciones en la estructura de las moléculas. Sin embargo, conviene conocer algo de la terminología de la teoría de grupos y algunas de las propiedades de éstos.

Se define un grupo como el conjunto de elementos que tiene las cuatro propiedades siguientes.

1. Existe una ley de combinación, definida mediante la regla de multiplicación del grupo, que requiere que el producto de cualquier elemento por sí mismo o por cualquier otro elemento del grupo sea, a su vez, un elemento del grupo. La regla de multiplicación del grupo define lo que debe entenderse por el «producto» de dos elementos. Por tanto, si A, B, C, D, ... son elementos del grupo, exigimos que el producto de dos elementos, escrito AB, sea un elemento del grupo.

$$AB = C, \tag{23.30}$$

en la que C es algún elemento del grupo. Obsérvese que el orden de la multiplicación es importante; en general, $AB \neq BA$. Decimos que AB es «B premultiplicado por A» y que BA es «B posmultiplicado por A».

2. El grupo contiene un elemento unitario o elemento identidad. El elemento unitario se representa siempre por E. Por definición, cuando E multiplica a cualquier otro elemento, A, del grupo, tenemos

$$EA = AE = A. \tag{23.31}$$

3. Todo elemento, A, tiene un elemento inverso, A^{-1}, tal que la pre o posmultiplicación de A por A^{-1} produce el elemento unitario

$$A^{-1}A = AA^{-1} = E. \tag{23.32}$$

4. Se cumple la ley asociativa para la multiplicación del grupo; si A, B y C son elementos del grupo, entonces

$$A(BC) = (AB)C. \tag{23.33}$$

Los elementos de un grupo pueden dividirse en clases. Si construimos el producto, $X^{-1}AX$, y vamos cambiando el elemento X por todos los elementos del grupo, uno por uno, obtenemos todos los elementos de la clase del elemento A. Repitiendo el procedimiento

con $X^{-1}BX$, obtenemos todos los elementos de la clase del elemento B, y así sucesivamente. Ningún elemento del grupo puede pertenecer a más de una clase.

23.14 LA MOLECULA DE AGUA (grupo C_{2v}): EJEMPLO

Las operaciones de simetría apropiadas para una figura o molécula son los elementos de un grupo. Como primer ejemplo, consideraremos la molécula de agua. Los elementos de simetría son: un eje de simetría doble (éste es el eje z en la Fig. 23.24a) y dos planos de simetría (el plano xz y el yz). Las cuatro operaciones de simetría son:

E: La operación identidad. Esta operación transforma cualquier punto en sí mismo: $x_i \rightarrow x_i$; $y_i \rightarrow y_i$; $z_i \rightarrow z_i$. Esto puede parecer trivial, pero la inclusión de la operación identidad es crucial; sin ella, las otras operaciones de simetría no formarían un grupo matemático.

$\mathbf{C}_2$: Una rotación de 180° en la dirección de las agujas del reloj alrededor del eje z. Esta transformación deja intactas las coordenadas del átomo de oxígeno. Las coordenadas de los dos átomos de hidrógeno se intercambian.

$\boldsymbol{\sigma}_v(xz)$: Reflexión en el plano xz. Esto intercambia las coordenadas de los dos átomos de hidrógeno; deja al átomo de oxígeno en su lugar.

$\boldsymbol{\sigma}'_v(yz)$: Reflexión en el plano yz. Esto deja todos los átomos en su lugar.

Estas operaciones de simetría constituyen el grupo de simetría $\mathbf{C}_{2v}$.

El efecto de cada una de estas operaciones de simetría sobre un punto se muestra en la figura 23.25. En cada caso, el punto P se transforma en el punto P', según se indica. Estas transformaciones pueden resumirse mediante

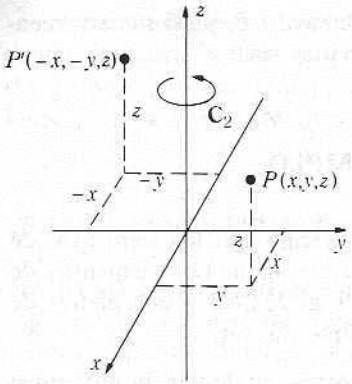
$$\begin{aligned} \mathbf{E}(x, y, z) &= (x, y, z); \\ \mathbf{C}_2(x, y, z) &= (-x, -y, z); \\ \boldsymbol{\sigma}_v(xz)(x, y, z) &= (x, -y, z); \\ \boldsymbol{\sigma}'_v(yz)(x, y, z) &= (-x, y, z). \end{aligned} \tag{23.34}$$

Empleando estas relaciones podemos obtener la tabla de multiplicación del grupo. Por ejemplo, el producto $\mathbf{C}_2\boldsymbol{\sigma}_v$ significa las dos operaciones (primero $\boldsymbol{\sigma}_v$, después $\mathbf{C}_2$) realizadas sobre la figura. Si se somete al punto P a la operación $\boldsymbol{\sigma}_v$, P se mueve al punto P' de la figura 23.25(b). Si este punto se somete a $\mathbf{C}_2$, es llevado al punto P'' de la figura 23.25(c). Por tanto, concluimos que $\mathbf{C}_2\boldsymbol{\sigma}_v = \boldsymbol{\sigma}'_v$ es la expresión de la regla de multiplicación del grupo para la operación $\boldsymbol{\sigma}_v$ y $\mathbf{C}_2$. Algebraicamente podemos utilizar la ecuación (23.24) para obtener el mismo resultado. Es decir, para encontrar el producto, $\mathbf{C}_2\boldsymbol{\sigma}_v$, empleamos la ecuación (23.24) y tenemos que

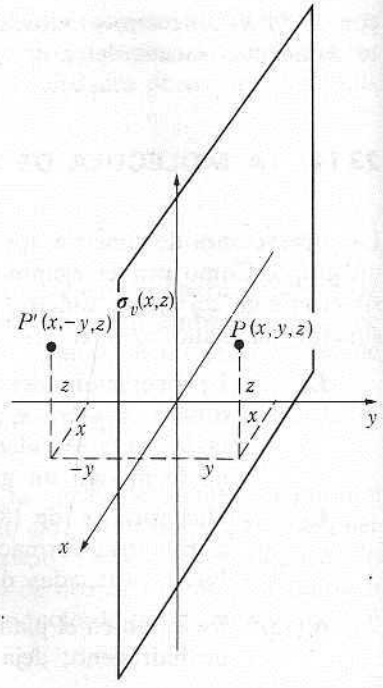
$$\mathbf{C}_2\boldsymbol{\sigma}_v(x, y, z) = \mathbf{C}_2(x, -y, z) = (-x, y, z).$$

Al comparar con las ecuaciones (23.34) vemos que $\boldsymbol{\sigma}'_v(x, y, z) = (-x, y, z)$, y concluimos que

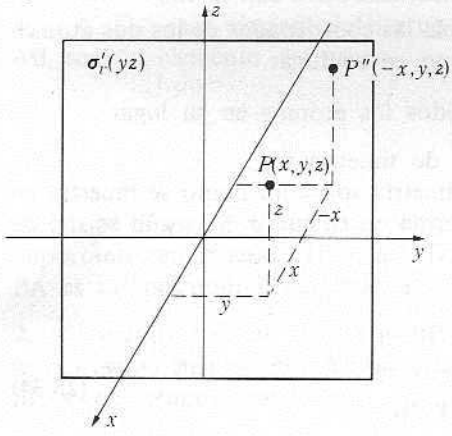
$$\mathbf{C}_2\boldsymbol{\sigma}_v = \boldsymbol{\sigma}'_v.$$



(a) $C_2(x,y,z) = (-x,-y,z)$



(b) $\sigma_v(xz)\ (x,y,z) = (x,-y,z)$



(c) $\sigma'_v(yz)\ (x,y,z) = (-x,y,z)$

Fig. 23.25 El producto de dos operaciones $C_2\sigma_v = \sigma'_v$.

De esta manera podemos hallar todos los productos entre los elementos del grupo, obteniendo así la tabla de multiplicación del grupo (Tabla 23.4). Acordamos, de manera un tanto arbitraria, que el producto $C_2\sigma_v$ se encontrará en la intersección de la *hilera* denotado por σ_v y la *columna* denotada por C_2.

Tabla 23.4
Tabla de multiplicación para C_{2v}

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E	σ'_v	σ_v
$\sigma_v(xz)$	σ_v	σ'_v	E	C_2
$\sigma'_v(yz)$	σ'_v	σ_v	C_2	E

23.15 REPRESENTACIONES DE UN GRUPO

Cualquier conjunto de números o cualquier conjunto de matrices cuadradas que tengan la misma tabla de multiplicación que el grupo se llama *representación* del grupo. Es posible construir cualquier número arbitrario de representaciones de un grupo. La representación puede consistir en matrices de cualquier orden, pero dentro de una representación todas las matrices han de ser del mismo orden.

El conjunto de matrices de cualquier representación dada puede transformarse en un conjunto equivalente, en general de orden inferior. Si no es posible reducir todas las matrices de una representación a matrices de orden inferior mediante una transformación específica, el conjunto de matrices se denomina representación *irreducible* del grupo. El número de representaciones irreducibles distintas de cualquier grupo es igual al número de clases del grupo.

Una vez que conocemos las matrices de una representación irreducible, podemos obtener la suma de los elementos en la diagonal principal para cada matriz. Esta suma es el *carácter* de la matriz. El conjunto de caracteres de las matrices de una representación irreducible son los caracteres de la representación. Son estos números, reunidos en la *tabla de caracteres* del grupo, los que tienen una importancia primordial en la aplicación de la teoría de grupos a las moléculas.

23.15.1 Caracteres de las representaciones del grupo C_{2v}: ejemplo

La tabla 23.5 es la tabla de caracteres para el grupo C_{2v}.

Tabla 23.5
Tabla de caracteres para C_{2v}

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(xy)$		
a_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
a_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
b_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
b_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

Para este grupo, C_{2v}, hay cuatro representaciones irreducibles distintas. Cada representación es un conjunto de matrices unidimensionales. La primera representación irreducible, a_1, consiste en el conjunto de matrices de 1 × 1, cada una de las cuales tiene +1 en la única posición del arreglo.

	E	C_2	σ_v	σ'_v
a_1	[1]	[1]	[1]	[1]

La suma de los elementos diagonales es tan sólo el elemento mismo, +1. Así que los caracteres son:

	E	C_2	σ_v	σ'_v
a_1	1	1	1	1

Las otras tres representaciones irreducibles son otros tres conjuntos de matrices unidimensionales. De nuevo, los caracteres (Tabla 23.5) son iguales al único elemento de las matrices. A las representaciones irreducibles unidimensionales se les asignan los símbolos convencionales a_1, a_2, b_1, b_2. (Se emplean mayúsculas indistintamente.)

El comportamiento de cada coordenada en las operaciones de simetría del grupo está descrito por los caracteres de una de las representaciones irreducibles. Por ejemplo, la coordenada x se transforma como

$$\mathbf{E}x = +x \qquad \mathbf{C}_2x = -x \qquad \boldsymbol{\sigma}_v(xz)x = +x \qquad \boldsymbol{\sigma}_v'(yz)x = -x.$$

Los coeficientes del lado derecho son:

E	C_2	σ_v	σ_v'
1	−1	1	−1

Comparando este conjunto de números con los conjuntos de la tabla de caracteres encontramos que x pertenece a la representación irreducible b_1. Igualmente, y pertenece a b_2. Como $\mathbf{R}z = z$, donde $\mathbf{R}$ es cualquier operación del grupo, z es totalmente simétrica y pertenece a la representación totalmente simétrica a_1. (Todos los caracteres de a_1 son +1.)

Si conocemos la representación irreducible a la cual pertenece cada coordenada (por ejemplo, x pertenece a b_1 e y pertenece a b_2), podemos encontrar la representación a la cual pertenecen las funciones de productos de estas coordenadas formando el *producto directo* de las representaciones $b_1 \times b_2$. Para cualquier elemento de simetría obtenemos el carácter del producto directo multiplicando los caracteres de las dos representaciones. Por ejemplo, los caracteres del producto directo $b_1 \times b_2$ son

	E	C_2	σ_v	σ_v'
$b_1 \times b_2$	(+1)(+1)	(−1)(−1)	(+1)(−1)	(−1)(+1)

o también

	E	C_2	σ_v	σ_v'
$b_1 \times b_2$	1	1	−1	−1

Esta es la representación a_2, por lo que escribimos

$$b_1 \times b_2 = a_2,$$

y concluimos que el producto xy pertenece a la representación a_2. Como la representación totalmente simétrica a_1 tiene todos los caracteres iguales a +1, se deduce que el producto directo de a_1 por cualquier otra representación irreducible pertenece a esta última representación:

$$a_1 \times a_1 = a_1; \qquad a_1 \times a_2 = a_2; \qquad a_1 \times b_1 = b_1; \qquad a_1 \times b_2 = b_2.$$

Obsérvese que el producto directo de cualquier representación irreducible por sí misma, como $b_1 \times b_1$, pertenece a la representación totalmente simétrica, a_1. De ahí que las funciones x^2, y^2, z^2 pertenecen a a_1. La tabla de caracteres incluye estas funciones simples como se ve en la tabla 23.5. Los símbolos R_x, R_y y R_z identifican las representaciones a las que pertenecen las rotaciones alrededor de los ejes x, y, z. Las tablas de caracteres de varios grupos de simetría se dan en el apéndice VI.

23.15.2 Representaciones del grupo C_{3v}: ejemplo

Antes de aplicar estos principios de simetría veremos un ejemplo algo más general para ilustrar lo que ocurre cuando una (o más) de las representaciones irreducibles es bidimensional (o tridimensional). El grupo de simetría más simple que tiene una representación irreducible bidimensional es C_{3v}. Este grupo contiene los elementos de simetría apropiados para la molécula de amoniaco (véase Fig. 23.26). La proyección de los átomos sobre el plano xy se muestra en la figura 23.26(b). Las operaciones de simetría son:

- $\mathbf{E}$: La identidad.
- $\mathbf{C}_3$: Rotación de 120° en dirección contraria a las agujas del reloj alrededor del eje z.
- $\bar{\mathbf{C}}_3$: Rotación de 120° en la dirección de las agujas del reloj alrededor del eje z.
- $\boldsymbol{\sigma}_v^{(1)}$: Reflexión en el plano vertical que contiene al eje z y al átomo de hidrógeno número 1.
- $\boldsymbol{\sigma}_v^{(2)}$: Reflexión en el plano vertical que contiene al eje z y al átomo de hidrógeno número 2.
- $\boldsymbol{\sigma}_v^{(3)}$: Reflexión en el plano vertical que contiene al eje z y al átomo de hidrógeno número 3.

En el grupo de simetría C_{2v}, cada coordenada fue invariante o cambió solamente de signo mediante las operaciones de simetría; en el grupo C_{3v} la situación es un poco más compleja. Para la coordenada z aún tenemos $\mathbf{R}z = z$, donde $\mathbf{R}$ es cualquier operación del grupo, así que en C_{3v}, z pertenece a la representación completamente simétrica al igual que en C_{2v}. Pero x e y no se transforman tan simplemente. Por ejemplo, bajo $\mathbf{C}_3$ encontramos que

$$\mathbf{C}_3 x = x \cos \tfrac{2}{3}\pi - y \operatorname{sen} \tfrac{2}{3}\pi;$$

$$\mathbf{C}_3 y = x \operatorname{sen} \tfrac{2}{3}\pi + y \cos \tfrac{2}{3}\pi.$$

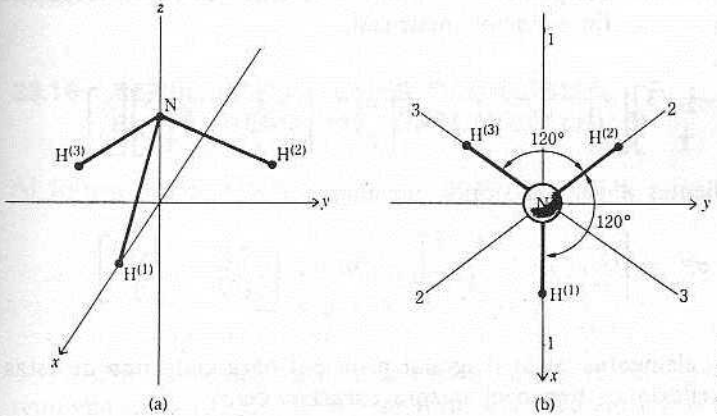


Fig. 23.26 (a) Coordenadas para la molécula de NH_3. (b) Proyección de átomos en el plano xy.

Esto puede escribirse en notación matricial (véase Apéndice I, Sec. 8) como

$$\mathbf{C}_3\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\cos\frac{2}{3}\pi & -\operatorname{sen}\frac{2}{3}\pi\\ \operatorname{sen}\frac{2}{3}\pi & \cos\frac{2}{3}\pi\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}.$$

De manera similar, encontramos que

$$\bar{\mathbf{C}}_3\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\cos\frac{2}{3}\pi & \operatorname{sen}\frac{2}{3}\pi\\ -\operatorname{sen}\frac{2}{3}\pi & \cos\frac{2}{3}\pi\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}.$$

Así, los operadores $\mathbf{C}_3$ o $\bar{\mathbf{C}}_3$ pueden escribirse como matrices. Como $\cos\frac{2}{3}\pi=-\frac{1}{2}$ y $\operatorname{sen}\frac{2}{3}\pi=\frac{1}{2}\sqrt{3}$, estas matrices se convierten en:

$$\mathbf{C}_3=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3}\\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}\quad\text{y}\quad\bar{\mathbf{C}}_3=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3}\\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}.$$

Obsérvese que la suma de los elementos de la diagonal principal, $-\frac{1}{2}+(-\frac{1}{2})=-1$, es la misma para $\mathbf{C}_3$ y $\bar{\mathbf{C}}_3$. Estas operaciones tienen caracteres iguales.

El operador de reflexión $\boldsymbol{\sigma}_v^{(1)}$ hace que

$$\boldsymbol{\sigma}_v^{(1)}x=x\qquad\text{y}\qquad\boldsymbol{\sigma}_v^{(1)}y=-y,$$

que puede escribirse como la transformación matricial:

$$\boldsymbol{\sigma}_v^{(1)}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x\\-y\end{bmatrix}.$$

La matriz correspondiente a $\boldsymbol{\sigma}_v^{(1)}$ tiene el carácter $1+(-1)=0$. Las reflexiones en los otros planos dan de nuevo expresiones más complicadas. Puede demostrarse que

$$\boldsymbol{\sigma}_v^{(2)}x=-\tfrac{1}{2}x-\tfrac{1}{2}\sqrt{3}\,y,\qquad\boldsymbol{\sigma}_v^{(3)}x=-\tfrac{1}{2}x+\tfrac{1}{2}\sqrt{3}\,y;$$

y

$$\boldsymbol{\sigma}_v^{(2)}y=-\tfrac{1}{2}\sqrt{3}\,x+\tfrac{1}{2}y,\qquad\boldsymbol{\sigma}_v^{(3)}y=\tfrac{1}{2}\sqrt{3}\,x+\tfrac{1}{2}y.$$

De esta manera, con las reflexiones en los planos 2 y 3, tanto x como y son transformadas en combinaciones lineales de x e y. En notación matricial,

$$\boldsymbol{\sigma}_v^{(2)}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3}\\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}\quad\text{y}\quad\boldsymbol{\sigma}_v^{(3)}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3}\\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\end{bmatrix}.$$

Para las matrices correspondientes a las reflexiones, tenemos

$$\boldsymbol{\sigma}_v^{(1)}=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix},\quad\boldsymbol{\sigma}_v^{(2)}=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\sqrt{3}\\ -\frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2}\end{bmatrix},\quad\boldsymbol{\sigma}_v^{(3)}=\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{1}{2}\sqrt{3}\\ \frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{2}\end{bmatrix}.$$

Obsérvese que la suma de los elementos de la diagonal principal para cada una de estas matrices es cero. Todas las reflexiones tienen el mismo carácter, cero.

El operador identidad siempre tiene como representación a la matriz unidad:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Esta matriz tiene un carácter igual a 2.

Este conjunto de matrices, una para cada miembro del grupo, es una representación irreducible bidimensional del grupo. Los caracteres de la representación pueden resumirse como

E	C_3	$\bar{C}_3$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
2	−1	−1	0	0	0

Obsérvese que las dos rotaciones tienen el mismo carácter y que las tres reflexiones tienen el mismo carácter. Las dos rotaciones están en una clase de elementos; las tres reflexiones están en otra clase; el elemento unidad forma una clase por sí solo. Las representaciones de elementos en la misma clase tienen siempre el mismo carácter. Por esta razón, se acostumbra a escribir la tabla de caracteres en la forma mostrada en la tabla 23.6. (Obsérvese que este grupo tiene también dos representaciones unidimensionales, a_1 y a_2, que tienen los caracteres mostrados en la Tabla 23.6).

Tabla 23.6
Tabla de caracteres para C_{3v}

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
a_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
a_2	1	1	−1	R_z	
e	2	−1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

En esta tabla, la notación (x, y) indica que el par (x, y) se transforma en combinaciones lineales de x e y en las operaciones del grupo. Como es usual, a_1 es la representación totalmente simétrica.

23.16 REPRESENTACIONES REDUCIBLES; EL TEOREMA DE ORTOGONALIDAD

Al formar los productos directos, encontramos que

$$a_1 \times a_1 = a_1, \quad a_1 \times a_2 = a_2, \quad a_1 \times e = e;$$
$$a_2 \times a_2 = a_1, \quad a_2 \times e = e.$$

Todos estos productos directos de las representaciones irreducibles son, a su vez, representaciones irreducibles. Por otro lado, cuando formamos el producto directo $e \times e$,

obtenemos para los caracteres:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$e \times e$	4	1	0

Estos números no corresponden a los caracteres de ninguna de las representaciones irreducibles. Se deduce que el producto directo $e \times e$ pertenece a una representación reducible. El carácter de cualquier representación reducible es la suma de los caracteres de las representaciones reducibles que la constituyen. En este caso especialmente sencillo podemos ver mediante inspección de la tabla de caracteres que

$$e \times e = a_1 + a_2 + e.$$

Decimos que el producto directo de $e \times e$ contiene las representaciones irreducibles a_1, a_2 y e.

En casos más complicados, la simple inspección no es una manera práctica de proceder. En esos casos empleamos el teorema de ortogonalidad, que enunciaremos sin demostración. Este teorema puede escribirse de la siguiente manera particular:

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = h\delta_{ij}, \tag{23.35}$$

donde $\chi_i(R)$ y $\chi_j(R)$ son los caracteres de las dos representaciones irreducibles i y j, h es el número de elementos en el grupo, R es cualquier operación del grupo y δ_{ij} es la delta de Kronecker. La ecuación (23.35) establece que la suma de los productos de los caracteres de dos representaciones irreducibles diferentes ($i \neq j$) sobre las operaciones del grupo es cero, mientras que la suma de los cuadrados de los caracteres de cualquier representación irreducible sobre las operaciones del grupo es igual a h. Por ejemplo, si $i = a_1$ y $j = a_2$, entonces

$$\begin{matrix} & E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ \sum_R \chi_{a_1}(R)\chi_{a_2}(R) = & (1)(1) & + 2(1)(1) & + 3(1)(-1) = 0. \end{matrix}$$

Obsérvese que en el lado derecho, el segundo término (1)(1) aparece dos veces, una para C_3 y otra para $\bar{C}_3$ (de ahí el multiplicador 2); de manera similar, el tercer término (1)(−1) aparece tres veces, una para cada reflexión (de ahí, el multiplicador 3). Si escogemos $i = j = e$, entonces

$$\sum_R \chi_e(R)\chi_e(R) = (2)(2) + 2(-1)(-1) + 3(0)(0) = 6.$$

Supóngase que tenemos una representación reducible con caracteres $\chi(R)$. Estos caracteres son la suma de los caracteres de las representaciones irreducibles contenidas en la reducible. Entonces, para cualquier operación,

$$\chi(R) = \sum_i \alpha_i \chi_i(R), \tag{23.36}$$

que expresa que la i-ésima representación irreducible está contenida α_i veces en la represen-

ación reducible. La suma es sobre todas las representaciones irreducibles. Si multiplicamos ambos lados de esta ecuación por $\chi_j(R)$, el carácter de la j-ésima representación irreducible, y luego sumamos ambos lados sobre todas las operaciones del grupo, obtenemos

$$\sum_R \chi(R)\chi_j(R) = \sum_R \sum_i \alpha_i \chi_i(R)\chi_j(R)$$
$$= \sum_i \alpha_i \sum_R \chi_i(R)\chi_j(R).$$

Empleando el teorema de ortogonalidad [Ec. (23.35)] para la segunda suma del lado derecho, obtenemos

$$\sum_R \chi(R)\chi_j(R) = \sum_i \alpha_i h\delta_{ij}.$$

Sumando sobre i, el lado derecho se reduce a un término, $h\alpha_j$; entonces

$$\alpha_j = \frac{1}{h}\sum_R \chi(R)\chi_j(R). \tag{23.37}$$

Empleando esta ecuación podemos determinar cuántas veces está contenida la j-ésima representación irreducible en cualquier representación reducible.

23.16.1 Descomposición de una representación en sus componentes irreducibles: ejemplo

Si queremos construir orbitales moleculares para el NH_3 usando combinaciones lineales de orbitales $1s$ sobre los tres átomos de hidrógeno y los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ sobre el átomo de nitrógeno, podemos demostrar que los orbitales moleculares resultantes pertenecen a una representación reducible del grupo C_{3v} con los caracteres:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\chi(R)$	7	1	3

¿A qué representaciones irreducibles pertenecen estos orbitales moleculares? Para responder a esta pregunta, construimos primero el lado derecho de la ecuación (23.37) para $j = a_1$; así

$$\alpha_{a_1} = \tfrac{1}{6}[(7)(1) + 2(1)(1) + 3(3)(1)] = \tfrac{18}{6} = 3.$$

Concluimos que a_1 está contenida tres veces en la representación reducible. A continuación repetimos el procedimiento para a_2:

$$\alpha_{a_2} = \tfrac{1}{6}[(7)(1) + 2(1)(1) + 3(3)(-1)] = 0.$$

Por tanto, a_2 no aparece en esta representación reducible. Entonces repetimos el procedimiento para e.

$$\alpha_e = \tfrac{1}{6}[(7)(2) + 2(1)(-1) + 3(3)(0)] = \tfrac{12}{6} = 2.$$

La representación e está contenida dos veces en la representación reducible. Por tanto, la representación reducible está constituida por $3a_1 + 2e$. Podemos verificar fácilmente que las sumas de los caracteres para esta combinación de representaciones irreducibles son iguales a las de la representación reducible.

Un punto importante es que los orbitales moleculares que pertenecen a representaciones unidimensionales, como a_1 o a_2, son no degenerados. Los orbitales moleculares que pertenecen a representaciones bidimensionales son doblemente degenerados; ambas funciones de onda tienen la misma energía. En grupos de simetría en los que hay representaciones tridimensionales, t, las funciones de onda correspondientes son triplemente degeneradas.

Obsérvese que las representaciones irreducibles unidimensionales se denotan siempre por a o b (A o B) con tantos subíndices como sea necesario; las representaciones bidimensionales se denotan por e (o E) y las tridimensionales, mediante t (o T). Una representación unidimensional se designa por a si es simétrica ante una rotación alrededor del eje principal de simetría, y por b si es antisimétrica ante esta operación.

23.16.2 Construcción de orbitales moleculares: ejemplo

Cualquier función de onda adecuada debe transformarse bajo las operaciones de simetría de la manera determinada por las matrices de las representaciones irreducibles del grupo. Este requerimiento restringe en gran medida la forma de las funciones de onda para cualquier molécula. En el caso de la molécula de agua, sólo cuatro tipos de funciones cumplen esta condición: los tipos que pertenecen a las cuatro representaciones irreducibles del grupo C_{2v}. La expresión «especie de simetría» se emplea como un sinónimo de «representación irreducible». Por tanto, las funciones de onda de la molécula de agua pueden pertenecer a una de las cuatro especies de simetría, a_1, a_2, b_1 o b_2.

Para moléculas con otras simetrías hay otras tablas de caracteres y una notación similar para las especies de simetría. Las funciones de onda de moléculas asimétricas no pueden clasificarse en especies de simetría.

Obsérvese que el análisis anterior no depende de ningún conocimiento detallado de la forma funcional de las funciones de onda. No necesitamos resolver la ecuación de Schrödinger. Las consideraciones se basan tan sólo en las propiedades de simetría y las propiedades matemáticas consecuentes del grupo de simetría.

Sin embargo, si deseamos construir funciones de onda aproximadas para el sistema, la simetría nos proporciona un método muy poderoso para hacerlo. Por ejemplo, si deseamos construir *o*rbitales *m*oleculares (OM) para la molécula de agua usando *c*ombinaciones *l*ineales de *o*rbitales *a*tómicos (CLOA) podemos hacerlo de manera relativamente fácil. Denotemos a los orbitales atómicos† (OA) mediante χ_i:

$$
\begin{aligned}
\chi_1 &= (1s)_1 && \text{(el orbital } 1s \text{ en el átomo 1 de H);}\\
\chi_2 &= (1s)_2 && \text{(el orbital } 1s \text{ en el átomo 2 de H);}\\
\chi_3 &= (2s)_O && \text{(el orbital } 2s \text{ en el átomo de O);}\\
\chi_4 &= (2p_z)_O && \text{(el orbital } 2p_z \text{ en el átomo de O);}\\
\chi_5 &= (2p_x)_O && \text{(el orbital } 2p_x \text{ en el átomo de O);}\\
\chi_6 &= (2p_y)_O && \text{(el orbital } 2p_y \text{ en el átomo de O).}
\end{aligned}
\qquad (23.38)
$$

† Es un contratiempo que la notación usual para los orbitales atómicos y para los caracteres use la misma letra griega: ji, χ. En general, esto no causa problemas, pero el principiante debe estar alerta para evitar confusiones.

Supondremos que los electrones 1*s* del oxígeno están profundamente sumergidos en el *core* y no están involucrados en el enlace. El conjunto más general de OM obtenidos por CLOA sería de la forma:

$$\begin{aligned}
\phi_1 &= c_{11}\chi_1 + c_{12}\chi_2 + c_{13}\chi_3 + c_{14}\chi_4 + c_{15}\chi_5 + c_{16}\chi_6;\\
\phi_2 &= c_{21}\chi_1 + c_{22}\chi_2 + \cdots \qquad\qquad \vdots\\
\phi_3 &= \ \vdots \qquad\qquad \vdots\\
\phi_4 &= \ \vdots \qquad\qquad \vdots\\
\phi_5 &= \ \vdots \qquad\qquad \vdots\\
\phi_6 &= c_{61}\chi_1 + \cdots \qquad\qquad \cdots + c_{66}\chi_6;
\end{aligned} \tag{23.39}$$

donde las c_{ij} son constantes. Sin embargo, si las $\phi_1, \phi_2, \ldots, \phi_6$ han de tener las propiedades de simetría requeridas, no todos los orbitales atómicos pueden contribuir a cada ϕ. Por tanto, muchos de los c_{ij} son cero.

Comenzamos examinando el comportamiento en cuanto a simetría de cada χ_i. Supongamos que nos fijamos en χ_3, la función 2*s* en el átomo de oxígeno. Bajo cada operación de simetría del grupo, χ_3 permanece inalterada. Por tanto, a partir de la tabla de caracteres, concluimos que χ_3 es una función de tipo a_1. El comportamiento de χ_4, χ_5 y χ_6 bajo las diversas operaciones de simetría puede establecerse examinando qué sucede con las ilustraciones de la figura 23.27 bajo estas operaciones. Consideremos χ_4, la función $(2p_z)_O$. Entonces

$$\mathbf{C}_2\chi_4 = \chi_4; \qquad \boldsymbol{\sigma}_v\chi_4 = \chi_4 \qquad \boldsymbol{\sigma}'_v\chi_4 = \chi_4.$$

De manera que χ_4 es también totalmente simétrica y es una función a_1. Las funciones $\chi_5 = (2p_x)_O$ y $\chi_6 = (2p_y)_O$ se transforman como:

$$\mathbf{C}_2\chi_5 = -\chi_5, \qquad \boldsymbol{\sigma}_v\chi_5 = \chi_5, \qquad \boldsymbol{\sigma}'_v\chi_5 = -\chi_5;$$

$$\mathbf{C}_2\chi_6 = -\chi_6, \qquad \boldsymbol{\sigma}_v\chi_6 = -\chi_6, \qquad \boldsymbol{\sigma}'_v\chi_6 = \chi_6.$$

Comparando estos resultados con la tabla de caracteres encontramos que χ_5 pertenece a b_1, mientras que χ_6 pertenece a b_2. Observando a χ_1 y χ_2, encontramos que

$$\mathbf{C}_2\chi_1 = \chi_2, \qquad \boldsymbol{\sigma}_v\chi_1 = \chi_2, \qquad \boldsymbol{\sigma}'_v\chi_1 = \chi_1;$$

$$\mathbf{C}_2\chi_2 = \chi_1, \qquad \boldsymbol{\sigma}_v\chi_2 = \chi_1, \qquad \boldsymbol{\sigma}'_v\chi_2 = \chi_2.$$

Dos de las operaciones de simetría intercambian χ_1 y χ_2. Cuando esto sucede, podemos construir combinaciones lineales de las dos funciones que tienen las propiedades de simetría requeridas. Formamos dos nuevas funciones:

$$\chi'_1 = \chi_1 + \chi_2; \qquad \chi'_2 = \chi_1 - \chi_2.$$

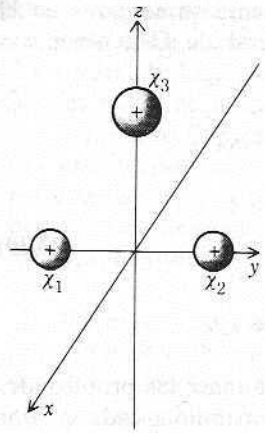
Entonces

$$\mathbf{C}_2\chi'_1 = \mathbf{C}_2\chi_1 + \mathbf{C}_2\chi_2 = \chi_2 + \chi_1 = \chi'_1;$$

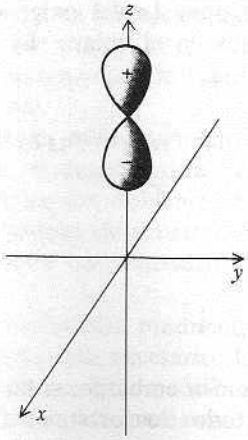
$$\boldsymbol{\sigma}_v\chi'_1 = \boldsymbol{\sigma}_v\chi_1 + \boldsymbol{\sigma}_v\chi_2 = \chi_2 + \chi_1 = \chi'_1;$$

$$\boldsymbol{\sigma}'_v\chi'_1 = \boldsymbol{\sigma}'_v\chi_1 + \boldsymbol{\sigma}'_v\chi_2 = \chi_1 + \chi_2 = \chi'_1.$$

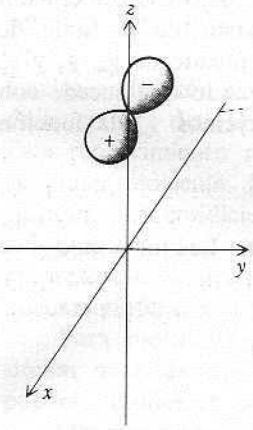
A partir de esto concluimos que χ'_1 es una función a_1.



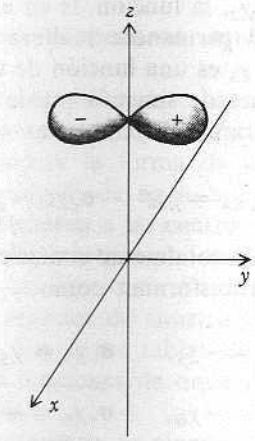
(a) Funciones s, χ_1, χ_2, χ_3



(b) Función $(2p_z)_O$, χ_4



(c) $(2p_x)_O$, χ_5



(d) $(2p_y)_O$, χ_6

Fig. 23.27 Superficies de frontera para los orbitales atómicos en la molécula de H_2O.

A continuación examinamos χ_2':

$$\mathbf{C}_2\chi_2' = \mathbf{C}_2\chi_1 - \mathbf{C}_2\chi_2 = \chi_2 - \chi_1 = -(\chi_1 - \chi_2) = -\chi_2';$$
$$\boldsymbol{\sigma}_v\chi_2' = \boldsymbol{\sigma}_v\chi_1 - \boldsymbol{\sigma}_v\chi_2 = \chi_2 - \chi_1 = -(\chi_1 - \chi_2) = -\chi_2';$$
$$\boldsymbol{\sigma}_v'\chi_2' = \boldsymbol{\sigma}_v'\chi_1 - \boldsymbol{\sigma}_v'\chi_2 = \chi_1 - \chi_2 = \chi_1 - \chi_2 = \chi_2'.$$

Estas transformaciones muestran que χ_2' es una función b_2. Resumiendo, tenemos:

Especie de simetría	*Funciones*
a_1	$(\chi_1 + \chi_2)$, χ_3, χ_4
a_2	ninguna
b_1	χ_5
b_2	$(\chi_1 - \chi_2)$, χ_6

Así, a partir de este grupo limitado de funciones de onda atómicas, podemos formar funciones de onda moleculares pertenecientes sólo a tres especies de simetría: a_1, b_1 y b_2. Las funciones a_1 más generales serán combinaciones lineales de $(\chi_1 + \chi_2)$, χ_3 y χ_4. Ninguna otra función puede incluirse en estas combinaciones sin destruir el tipo de simetría. Como comenzamos con tres funciones independientes, terminamos con tres funciones a_1 independientes:

$$a_1 \qquad \begin{aligned} \phi_1 &= c_{11}(\chi_1 + \chi_2) + c_{13}\chi_3 + c_{14}\chi_4; \\ \phi_2 &= c_{21}(\chi_1 + \chi_2) + c_{23}\chi_3 + c_{24}\chi_4; \\ \phi_3 &= c_{31}(\chi_1 + \chi_2) + c_{33}\chi_3 + c_{34}\chi_4. \end{aligned} \tag{23.40}$$

Sólo una función tiene la simetría b_1; por tanto,

$$b_1 \qquad \phi_4 = \chi_5.$$

Existen dos funciones b_2, $\chi_1 - \chi_2$ y χ_6.

$$b_2 \qquad \begin{aligned} \phi_5 &= c_{51}(\chi_1 - \chi_2) + c_{56}\chi_6; \\ \phi_6 &= c_{61}(\chi_1 - \chi_2) + c_{66}\chi_6. \end{aligned} \tag{23.41}$$

Una propiedad de gran importancia de las funciones de onda que pertenecen a especies de simetría distintas es que son, de inmediato, ortogonales. Así, construyendo estos orbitales simétricos, denominados ϕ_i, satisfacemos automáticamente la condición de ortogonalidad requerida de las funciones de onda de estados no degenerados. De esta manera, ϕ_1, ϕ_2 y ϕ_3 son ortogonales con ϕ_4, ϕ_5 y ϕ_6, mientras que ϕ_4 también es ortogonal con ϕ_5 y ϕ_6. Mediante el ajuste adecuado de las constantes c_{ij}, podemos asegurar que ϕ_1, ϕ_2 y ϕ_3 son ortogonales entre sí, y que ϕ_5 y ϕ_6 son también ortogonales entre sí.

El orden de energías de los OM en la molécula de agua es

$$1a_1 < 2a_1 < 1b_2 < 3a_1 < 1b_1 < 4a_1 < 2b_2 < 5a_1$$

$$\phi_1 \quad \phi_5 \quad \phi_2 \quad \phi_4 \quad \phi_3 \quad \phi_6.$$

Los estados de una simetría dada están designados en orden consecutivo $1a_1, 2a_1, 3a_1, \ldots$, empezando con el estado de energía más baja. El estado $1a_1$ es el orbital a_1 que contiene los electrones 1*s* del átomo de oxígeno. En nuestro análisis anterior hemos omitido este estado. Nuestros tres estados a_1, ϕ_1, ϕ_2 y ϕ_3, están asociados con los estados $2a_1$, $3a_1$, $4a_1$; nuestra ϕ_4 con $1b_1$; y nuestras ϕ_5 y ϕ_6 con $1b_2$ y $2b_2$. El diagrama de niveles de energía para la molécula de agua se muestra en el capítulo 25 (Fig. 25.12). La configuración electrónica de la molécula de agua es

$$H_2O: \qquad (1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$$

o bien

$$H_2O: \qquad K(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2,$$

en la que el orbital lleno $(1a_1)^2$ (la capa 1*s* de oxígeno) ha sido reemplazada por K para indicar una capa atómica K llena. Como todos los orbitales ocupados están llenos, la simetría global del estado es totalmente simétrica. El símbolo del término para el estado

fundamental de la molécula de agua es entonces $^1A_1$, donde el índice superior del lado izquierdo indica un estado de singulete. (Las letras mayúsculas se emplean para describir la simetría de la configuración electrónica completa.)

La determinación real del orden de los niveles de energía, mostrados en la figura 25.12, se realizó mediante un cálculo teórico†. Teniendo en cuenta la complejidad del cálculo y las aproximaciones necesarias, los resultados son bastante buenos. La comparación con el experimento incluye la comparación de los valores experimentales y teóricos de (a) la energía de enlace total del sistema, (b) las energías de ionización de los electrones a partir de diversos niveles de la molécula y (c) las frecuencias de las bandas de absorción y emisión. Llegar a un esquema completo de niveles de energía para una molécula es una complicada operación de ajuste de las diversas piezas del rompecabezas. Regresaremos al tema de la simetría en el análisis de las reglas de selección en espectroscopia.

PREGUNTAS

23.1 ¿Por qué la aproximación de Born-Oppenheimer permite tratar la energía de una molécula diatómica como una función sólo de la separación internuclear (y no de las coordenadas de los electrones)?

23.2 ¿Qué es el teorema variacional y cuál es su importancia?

23.3 Las fuerzas de enlace químico se saturan; esto es, sólo hay dos electrones por enlace. Expóngase esto para el ejemplo del H_2, examinando la posibilidad de colocar otro electrón en el orbital de la ecuación (23.8). Téngase en cuenta el espín.

23.4 Bosquéjese y explíquese el comportamiento de la integral de traslape [Ec. (23.20)] en función de la separación internuclear para núcleos idénticos cuando (a) $\psi_a = \psi_b = \psi_{1s}$ y (b) $\psi_a = \psi_{1s}$ y $\psi_b = \psi_{2p_z}$ (para $\theta = \pi/2$).

23.5 Explíquese la hibridación, la formación de enlaces y la geometría del etileno y el acetileno.

23.6 Bosquéjese y describase una gráfica de la energía del etileno en función del ángulo entre los planos de los grupos CH_2.

23.7 Predígase la geometría de SF_4 y SF_6.

23.8 ¿Qué es una función de onda orbital molecular? ¿En qué difiere de una función de onda de unión valencia?

23.9 Describase el comportamiento del orden de enlace y de la longitud de enlace para la serie de diatómicas homonucleares del Li_2 al Ne_2, a partir de los orbitales moleculares.

23.10 Describase el enlace en NO y CO en función de orbitales moleculares.

23.11 Hágase una lista de las operaciones de simetría y el grupo de las moléculas H_2O, NH_3, C_2H_4 y PCl_5.

PROBLEMAS

23.1 Muéstrese que si ψ_n y ψ_k son ortogonales, entonces ψ_S y ψ_A, en las ecuaciones (23.5) y (23.6), son ortogonales.

23.2 Sean α y β las dos funciones de onda de espín correspondientes a los dos valores posibles del número cuántico del espín electrónico, entonces $\alpha(1)$ indica que el electrón 1 tiene espín α. Las

† F. D. Ellison y H. Shull, *J. Chem. Phys.* **23**:2348 (1955).

funciones de espín posibles para dos electrones son: $\sigma_1 = \alpha(1)\alpha(2)$; $\sigma_2 = \alpha(1)\beta(2)$; $\sigma_3 = \beta(1)\alpha(2)$; $\sigma_4 = \beta(1)\beta(2)$. Haciendo las combinaciones lineales donde sea necesario, muéstrese que tres funciones son simétricas (estado triplete) y una es antisimétrica (estado singulete) ante el intercambio de los dos electrones.

23.3 ¿Cuáles de las siguientes integrales de traslape son cero?

a) una función s se aproxima a una función p_z a lo largo del eje z,
b) una función s se aproxima a una función p_y a lo largo del eje x,
c) una función p_y se aproxima a una función p_z a lo largo del eje y,
d) dos funciones p_x se aproximan a lo largo del eje y.

23.4 a) Bosquéjese el sistema de doble enlace en el 1,3-butadieno.
b) Compárense los enlaces dobles del 1,3-butadieno con los del 1,4-pentadieno.
c) Muéstrese que cualquier hidrocarburo que contenga un sistema conjugado de enlaces dobles es plano en la región de conjugación.

23.5 El nitrógeno forma dos tipos distintos de compuestos en los que se une a tres vecinos. En el amoniaco y las aminas, la configuración es piramidal, mientras que el ion NO_3^- es plano. Descríbanse las posibilidades de hibridación para las dos situaciones. [*Sugerencia:* N^+ es isoelectrónico con el carbono.]

23.6 El enlace de «un electrón» se estabiliza en la especie H_2^+ por resonancia entre las estructuras

$$H^+ \cdot H \quad \text{y} \quad H \cdot H^+.$$

Propóngase una razón que explique por qué no se observa el enlace de «un electrón» entre dos átomos distintos A y B para dar $(A{\cdot}B)^+$.

23.7 El ion níquel, Ni^{2+}, forma dos tipos de compuestos complejos tetracoordinados. Un tipo es tetraédrico, el otro es cuadrado. ¿Cuál de estos tipos tendrá un momento magnético debido a espines electrónicos no pareados?

23.8 Constrúyase la tabla de multiplicación para el grupo C_{3v}.

23.9 Considérese la molécula hipotética, H_3, que contiene tres hidrógenos en los vértices de un triángulo isósceles; el grupo de simetría es C_{2v}, con $H^{(2)}$ y $H^{(3)}$ equivalentes. Constrúyanse orbitales moleculares de simetría adecuada empleando funciones $1s$ en los tres átomos de hidrógeno.

23.10 Constrúyanse orbitales moleculares de simetría adecuada para la molécula de formaldehído, $H_2C{=}O$, grupo de simetría C_{2v}. Empléense orbitales $1s$ en los átomos de hidrógeno y orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ en los átomos de carbono y oxígeno. Los orbitales χ_1 a χ_{10} están denominados en el orden: $(1s)_{H(1)}$; $(1s)_{H(2)}$; $(2s)_C$; $(2p_x)_C$; $(2p_y)_C$; $(2p_z)_C$; $(2s)_O$; $(2p_x)_O$; $(2p_y)_O$; $(2p_z)_O$.

23.11 La molécula de ozono es angular y, por tanto, tiene la simetría C_{2v}. Empleando los orbitales de la capa de valencia en cada uno de los tres átomos de oxígeno, constrúyanse orbitales moleculares de la simetría adecuada; supóngase que O(2) y O(3) son equivalentes. Los orbitales, χ_1 a χ_{12}, están denominados en el orden: $(2s)_1$; $(2p_x)_1$; $(2p_y)_1$; $(2p_z)_1$; $(2s)_2$; $(2s)_3$; $(2p_x)_2$; $(2p_x)_3$; $(2p_y)_2$; $(2p_y)_3$; $(2p_z)_2$; $(2p_z)_3$.

23.12 Constrúyanse orbitales moleculares de la simetría adecuada para la molécula de etileno, $H_2C{=}CH_2$, grupo de simetría D_{2h}. Empléense orbitales $1s$ sobre los átomos de hidrógeno; orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ sobre los átomos de carbono. Denomínese 1 y 2 a los átomos de H con el átomo de carbono 1, y 3 y 4 a los átomos de H con el átomo de carbono 2. La tabla de caracteres está en el apéndice VI. La operación **i** es la inversión por el centro. Los orbitales χ_1 a χ_{12} están denominados en el orden: $(1s)_{H(1)}$; $(1s)_{H(2)}$; $(1s)_{H(3)}$; $(1s)_{H(4)}$; $(2s)_{C(1)}$; $(2s)_{C(2)}$; $(2p_x)_{C(1)}$; $(2p_x)_{C(2)}$; $(2p_y)_{C(1)}$; $(2p_y)_{C(2)}$; $(2p_z)_{C(1)}$; $(2p_z)_{C(2)}$.

23.13 Constrúyanse orbitales moleculares de la simetría adecuada para la molécula de diborano, $H_2BH_2BH_2$, que pertenece al grupo de simetría D_{2h}. El diborano tiene la misma estructura

que el etileno, excepto que los hidrógenos adicionales (puentes de hidrógeno) están en un eje que es perpendicular al plano del resto de la molécula y bisecan el eje B-B. Los orbitales están denominados en el orden χ_1 a χ_4 y son orbitales $1s$ sobre los cuatro átomos de hidrógeno equivalentes; χ_5 y χ_6 son orbitales $1s$ sobre los hidrógenos del puente; χ_7 a χ_{14} son $(2s)_{B(1)}$; $(2s)_{B(2)}$; $(2p_x)_{B(1)}$; $(2p_x)_{B(2)}$; $(2p_y)_{B(1)}$; $(2p_y)_{B(2)}$; $(2p_z)_{B(1)}$; $(2p_z)_{B(2)}$.

23.14 El peróxido de hidrógeno, H_2O_2, en la forma *trans* con todos los átomos en un plano tiene la simetría C_{2h}. [*Nota:* σ_h es una reflexión en el plano horizontal, el plano de la molécula.] Constrúyanse orbitales moleculares de la simetría adecuada. Los orbitales χ_1 a χ_{10} están denominados en el orden: $(1s)_{H(1)}$; $(1s)_{H(2)}$; $(2s)_{O(1)}$; $(2s)_{O(2)}$ y así sucesivamente, como en el problema anterior.

23.15 El *trans*-difluoroetileno tiene la simetría C_{2h}. Constrúyanse orbitales moleculares de la simetría adecuada. Los orbitales χ_1 a χ_{18} están denominados en el orden: $(1s)_{H(1)}$; $(1s)_{H(2)}$; $(2s)_{C(1)}$; $(2s)_{C(2)}$; $(2p_x)_{C(1)}$; ...; $(2p_x)_{C(2)}$; $(2s)_{F(1)}$; $(2s)_{F(2)}$; $(2p_x)_{F(1)}$; ...; $(2p_z)_{F(2)}$.

23.16 Si usamos los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ sobre el nitrógeno y los tres átomos de flúor de la molécula de NF_3 como base para una representación del grupo C_{3v}, el carácter de la representación es

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
16	1	4

¿Cómo se descompone esta representación en representaciones irreducibles?

23.17 Si empleamos los orbitales de la capa de valencia sobre los tres átomos de oxígeno en el ozono como base para una representación del grupo C_{2v}, el carácter de la representación es

E	C_2	σ_v	σ_v'
12	0	2	6

¿Cómo está compuesta esta representación de las representaciones irreducibles?

24

Espectroscopia atómica

24.1 REGIONES ESPECTRALES

Un haz de luz es una onda electromagnética que tiene asociados un campo eléctrico y un campo magnético oscilantes. La figura 24.1 muestra la variación de los vectores de campo para una onda plana que se propaga en la dirección z.

Las propiedades empleadas para caracterizar un haz de luz, son: frecuencia, longitud de onda, número de onda y energía.

La *frecuencia* es la propiedad fundamental del haz de luz, el número de oscilaciones de los vectores de campo por segundo. La frecuencia es independiente del medio a través del cual pasa el haz. El símbolo usual para la frecuencia es la letra griega *nu*, ν. La unidad es el hertz; $1\ \text{Hz} = 1\ \text{s}^{-1}$. El recíproco de la frecuencia es el *periodo* de la oscilación, $T = 1/\nu$.

La longitud de onda es la distancia recorrida por la onda de luz en el tiempo requerido por los vectores de campo eléctrico o magnético para completar una oscilación.

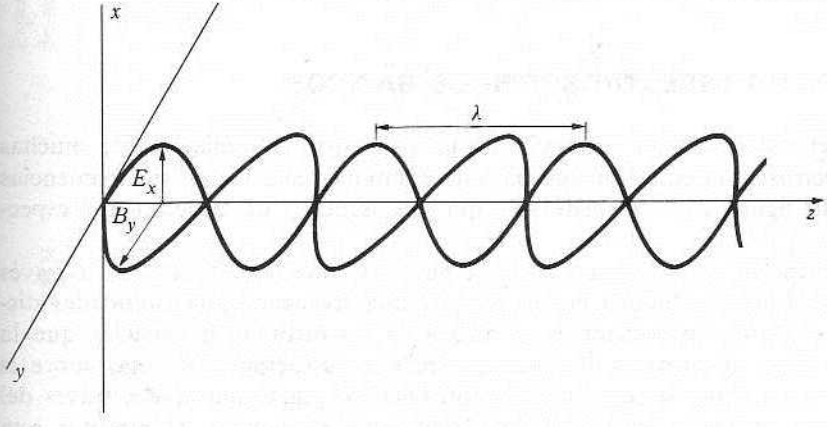


Fig. 24.1 Vectores de campo para una onda plana que se propaga en la dirección z.

La longitud de onda depende del medio a través del cual se propaga el haz, y está relacionado con la frecuencia por la ecuación

$$\lambda\nu = c, \tag{24.1}$$

donde λ (letra griega *lambda*) es la longitud de onda y c es la velocidad de la luz en el medio. En el vacío, $c = 2{,}99792458 \times 10^8$ m/s $\approx 3 \times 10^8$ m/s.

El *número de onda* es el inverso de la longitud de onda; el símbolo empleado es $\tilde{\nu}$, (*nu* con tilde). Entonces

$$\tilde{\nu} \equiv \frac{1}{\lambda}. \tag{24.2}$$

El número de onda es el número de oscilaciones de cualquier vector de campo en la unidad de distancia. La unidad básica en el SI es m^{-1}, pero en publicaciones casi todos los valores están en cm^{-1}. A la vista de la ecuación (24.1), tenemos también

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}. \tag{24.3}$$

La *energía* en un solo cuanto de luz está dada por la relación de Planck

$$E = h\nu \quad \text{o bien} \quad E = hc\tilde{\nu}. \tag{24.4}$$

Por tanto, la energía es proporcional a la frecuencia o al número de onda. La energía de un mol de cuantos es

$$E_m = N_A h\nu. \tag{24.5}$$

Esta cantidad se denominó en un principio un *einstein*. Para la luz visible, donde ν está en el intervalo de $4{,}3 \times 10^{14}$ a $7{,}5 \times 10^{14}$ s^{-1}, la energía está en el intervalo de 170 a 300 kJ/mol, que es el intervalo de energías de las reacciones químicas ordinarias. Esta es la razón de que estas frecuencias sean visibles.

Las frecuencias de interés en problemas atómicos y moleculares están en la región de los rayos X cortos, donde $\nu \approx 3 \times 10^{19}$ Hz y $E = 1{,}2 \times 10^7$ kJ/mol, a la región de grandes frecuencias de radio (RMN), donde $\nu \approx 3 \times 10^7$ Hz = 30 MHz y $E \approx 0{,}012$ J/mol. Estas regiones se muestran en unaescala logarítmica en la figura 24.2.

24.2 EXPERIMENTOS ESPECTROSCOPICOS BASICOS

En general, la luz emitida por una sustancia excitada consiste en radiación de muchas frecuencias. Un espectroscopio está diseñado para descomponer esta luz en sus frecuencias constituyentes. En la figura 24.3 se ilustra el tipo más sencillo de experimento espectroscópico óptico.

La luz que proviene de una rendija se colima mediante una lente y se pasa a través de un prisma. Como el prisma refracta la luz de diferentes frecuencias en cantidades distintas, un haz de luz blanca, por ejemplo, se separa en las distintas frecuencias que la componen (colores). Estas frecuencias distintas aparecen en posiciones distintas sobre el receptor. Típicamente, un detector como el tubo fotoeléctrico puede moverse a través del área del receptor para medir la intensidad de luz de cada frecuencia. El receptor está marcado con una escala de longitudes de onda o frecuencias.

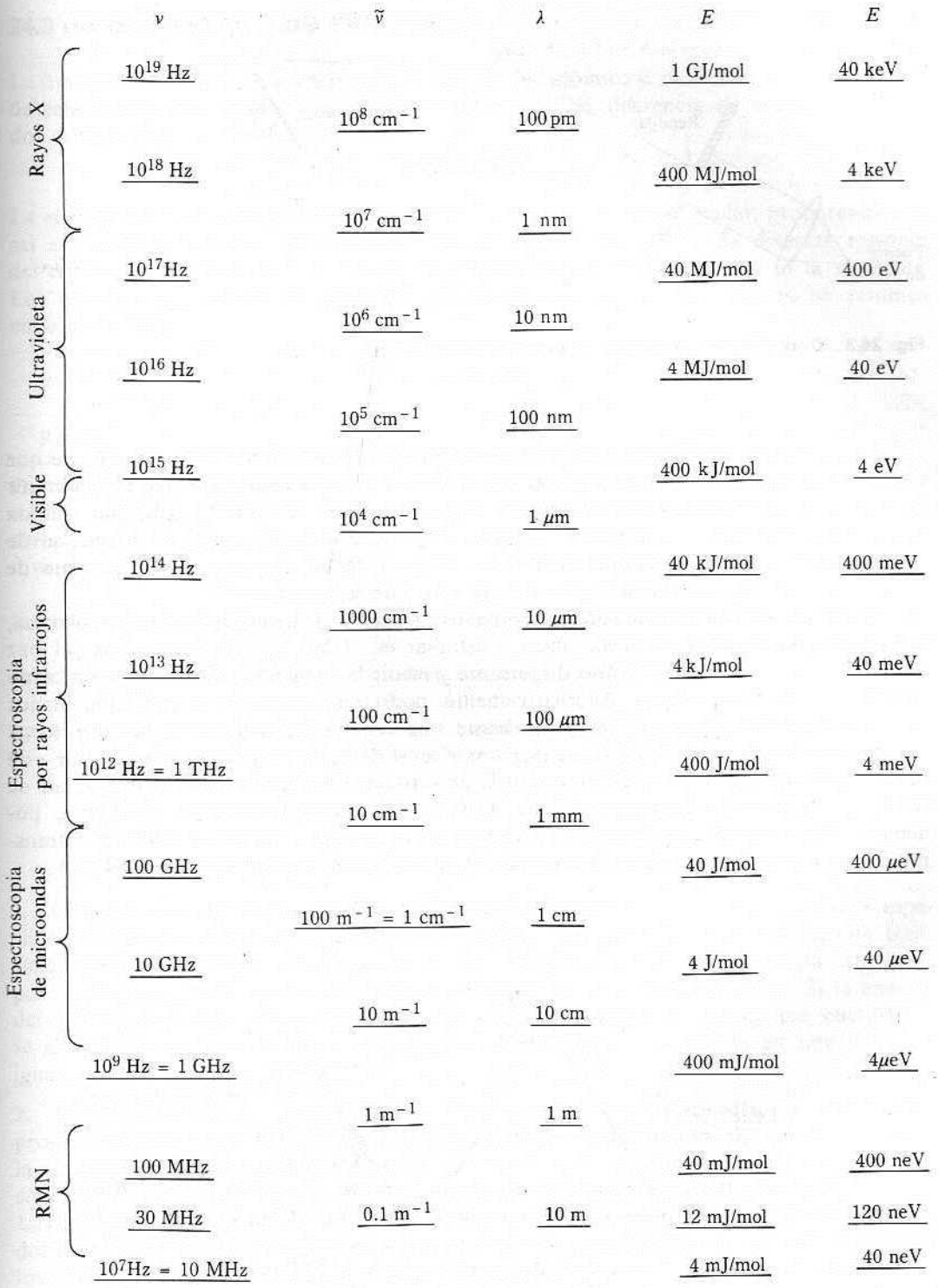


Fig. 24.2 Regiones espectrales.

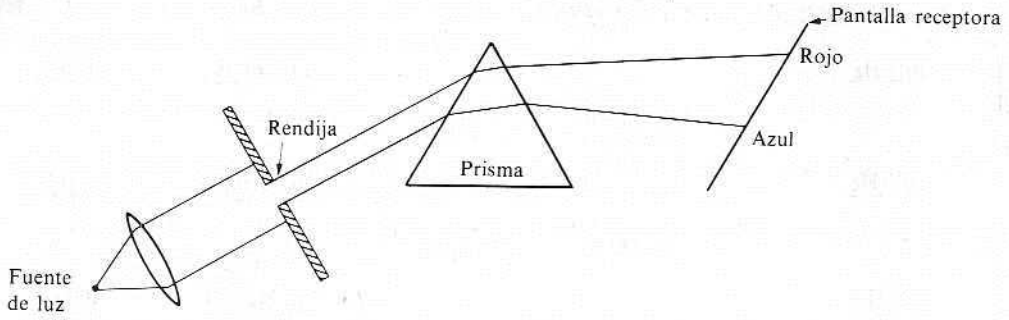


Fig. 24.3 Dispersión de luz en sus frecuencias constituyentes.

Los elementos básicos de cualquier espectroscopio de emisión son (1) una fuente que contiene la sustancia a estudiar y puede dar energía a esa sustancia para que pueda emitir su radiación característica, (2) un aparato dispersante para resolver la radiación emitida en las frecuencias que la componen, y (3) un detector que pueda medir la intensidad de la radiación en las distintas frecuencias. La elección de los aparatos para cada uno de estos elementos depende de la región del espectro que se investigue.

Para espectroscopia de absorción, podemos escoger una fuente de radiación «blanca», introducir una muestra de la sustancia a estudiar en el haz de luz, hacer pasar el haz transmitido a través de un aparato dispersante y medir la intensidad de la radiación como una función de la frecuencia. Alternativamente, podríamos dispersar la radiación blanca en sus frecuencias constituyentes y, mediante una rendija, seleccionar la luz que tenga un intervalo estrecho de frecuencias (luz «monocromática»), y entonces hacer pasar este haz a través de una muestra de la sustancia en estudio. El detector mide la intensidad de luz transmitida a la frecuencia elegida. Cambiando adecuadamente la geometría, podemos enfocar luz de una frecuencia diferente en la rendija y medir la intensidad transmitida como una función de la frecuencia. El aparato se ilustra en la figura 24.4.

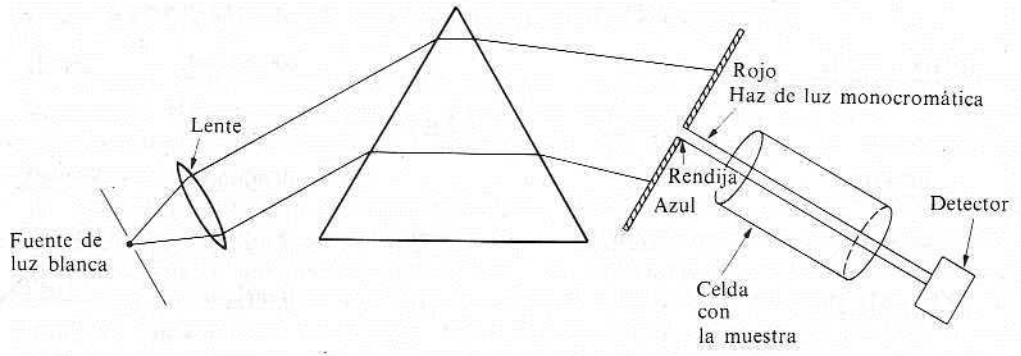


Fig. 24.4 Diagrama esquemático para la medición de la absorción de luz.

24.3 ORIGENES DE LOS ESPECTROS

La frecuencia emitida o absorbida cuando un sistema atómico o molecular sufre un cambio de estado está relacionada con el valor absoluto de la diferencia de energía entre los dos estados por

$$h\nu = |\Delta E|. \tag{24.6}$$

La energía del cuanto de luz indica la energía de la transición molecular, proporcionando así evidencia acerca del tipo de transformación que tiene lugar. Las diversas regiones del espectro corresponden a diferentes clases de transiciones en el átomo o la molécula. Los procesos que producen radiación en las diversas partes del espectro se resumen en la tabla 24.1.

Tabla 24.1

Radiación	Proceso	Información obtenida
Rayos X	Transición de electrones internos en un átomo.	Detalles de la estructura electrónica.
Ultravioleta y visible	Transiciones de los electrones externos (o de valencia) en el átomo o molécula.	Detalles de la estructura electrónica y de las energías de enlace en moléculas.
Infrarrojo	Cambios en el estado vibracional-rotacional de la molécula.	Distancias internucleares, constantes de fuerza.
Infrarrojo lejano y microondas	Cambios sólo en el estado rotacional.	Distancias internucleares.
Radiofrecuencia	Cambios en la orientación del espín del núcleo en un campo magnético.	Ambiente magnético del núcleo en rotación a partir del cual se infiere la estructura.

Para interpretar un espectro debemos tener en cuenta tres ideas fundamentales.

1. Cualquier sistema molecular o atómico posee energía sólo en ciertas cantidades especiales, denominadas niveles de energía del sistema. Cuando un sistema efectúa una transición entre estos niveles de energía, se emite o se absorbe luz. La frecuencia está dada por la ecuación (24.6), que es la ecuación fundamental de la espectroscopia. Si la energía del sistema disminuye en la transición, se emite un cuanto de luz de esa energía. Si se absorbe un cuanto de luz, la energía del sistema atómico aumenta en una cantidad igual.

2. Existen restricciones, llamadas *reglas de selección*, para las transiciones que pueden producirse entre los niveles de energía. Las reglas de selección son una consecuencia de la simetría de las funciones de onda de los dos estados. Como ejemplo, considérese el conjunto de niveles de energía para el átomo de hidrógeno mostrado en la figura 24.5. Las energías de estos niveles, empleando la ecuación (24.14), están dadas por $E_m = -E_h/2n^2$, donde n es el número cuántico principal, y E_h, la energía de Hartree, $E_h = e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$. En los casos que se presentan más adelante, suponemos un sistema compuesto solamente de un número muy grande de átomos de hidrógeno. En la figura 24.5, los niveles de energía están separados en grupos correspondientes al valor de l, el número cuántico azimutal. Estos grupos se denotan por S, P, D, F, ..., que corresponden a $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$, y

están dispuestos a lo largo del eje horizontal. El índice superior del lado izquierdo registra que el número cuántico del espín electrónico puede tener dos valores, $+\frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$. La ventaja de clasificar estos niveles en grupos es que la regla de selección exige que en una transición el valor de l cambie en uno; $\Delta l = \pm 1$. Así pues, están permitidas las transiciones en cualquier sentido entre estados S y P, entre estados P y D, entre estados D y F (y así sucesivamente). *No se permiten* las transiciones entre estados S y D, ni entre estados P y F, así como tampoco entre dos estados S o dos estados P diferentes.

3. Si se ha de observar una línea espectral, debe haber una población considerable de los sistemas en el nivel de energía inicial.

Caso 1. El espectro de absorción. Supóngase que todos los átomos de hidrógeno están en el estado fundamental, el estado $1S$. Es evidente que el sistema no puede emitir energía, ya que esto requeriría que algunos átomos cayeran a un estado de menor energía, lo cual es imposible. Sin embargo, el sistema puede absorber luz correspondiente a cualquier transición entre el estado $1S$ y cualquiera de los estados P. Estas transiciones están en la figura 24.5, indicadas por las líneas entre el nivel $1S$ y los distintos niveles P. Como las diferencias de energía son bastante grandes, estas líneas corresponden al ultravioleta. Ninguna otra frecuencia será absorbida, pues ninguno de los estados más altos tiene una población apreciable.

Caso 2. El espectro de emisión. Para obtener un espectro de emisión, se energizan los átomos de hidrógeno colocándolos en un arco eléctrico, con lo que alcanzan una temperatura muy alta. Ahora habrá un número significativo de átomos de hidrógeno en todos los niveles de energía más altos. Estos átomos de los niveles más altos pueden emitir luz y caer a estados de energía menores. Aquellos que están en estados P pueden caer al estado $1S$ y emitir la serie de líneas de Lyman en el ultravioleta. Estas frecuencias son las mismas que fueron absorbidas en las circunstancias del caso 1. Sin embargo, ahora pueden aparecer otras series. La serie de líneas de Balmer puede aparecer de tres maneras: (1) debido a transiciones de niveles s altos ($3s$, $4s$, ...) al nivel $2p$; (2) por medio de transiciones de niveles p altos al nivel $2s$; y (3) por medio de transiciones de niveles d al nivel $2p$. Estas transiciones se muestran en el recuadro de la figura 24.5. Como las diferencias de energía son mucho menores que para la serie de Lyman, la serie de Balmer corresponde al visible y al ultravioleta cercano. La serie siguiente, la serie de Paschen, corresponde al infrarrojo cercano. La serie de Paschen tiene como nivel final cualquiera de los niveles de número cuántico principal $n = 3$; de aquí que haya cinco maneras de obtener la serie de Paschen: de un s alto al $3p$, de un p alto al $3s$, de un d alto al $3p$, de un p alto al $3d$ y de un f alto al $3d$.

24.4 ABSORCION DE LUZ; LEY DE BEER

Considérese un haz de luz monocromática que pasa a través de una placa de un absorbente de espesor dx. Sea I la intensidad del haz incidente e $I + dI$, la intensidad del haz emergente (Fig. 24.6). La intensidad del haz es el número de cuantos de luz que atraviesan un plano perpendicular a la dirección del haz de área unidad en la unidad de tiempo. Sea este número I. Entonces, $-dI$ es el número de cuantos absorbidos en la distancia dx. La probabilidad de absorción en la distancia dx es $-dI/I$; si la placa es delgada, la probabilidad de absorción es proporcional al espesor de la placa y al número de moléculas que absorben en la placa, esto es, a la concentración de la especie absorbente. Tenemos

$$-\frac{dI}{I} = k\tilde{c}\, dx, \tag{24.7}$$

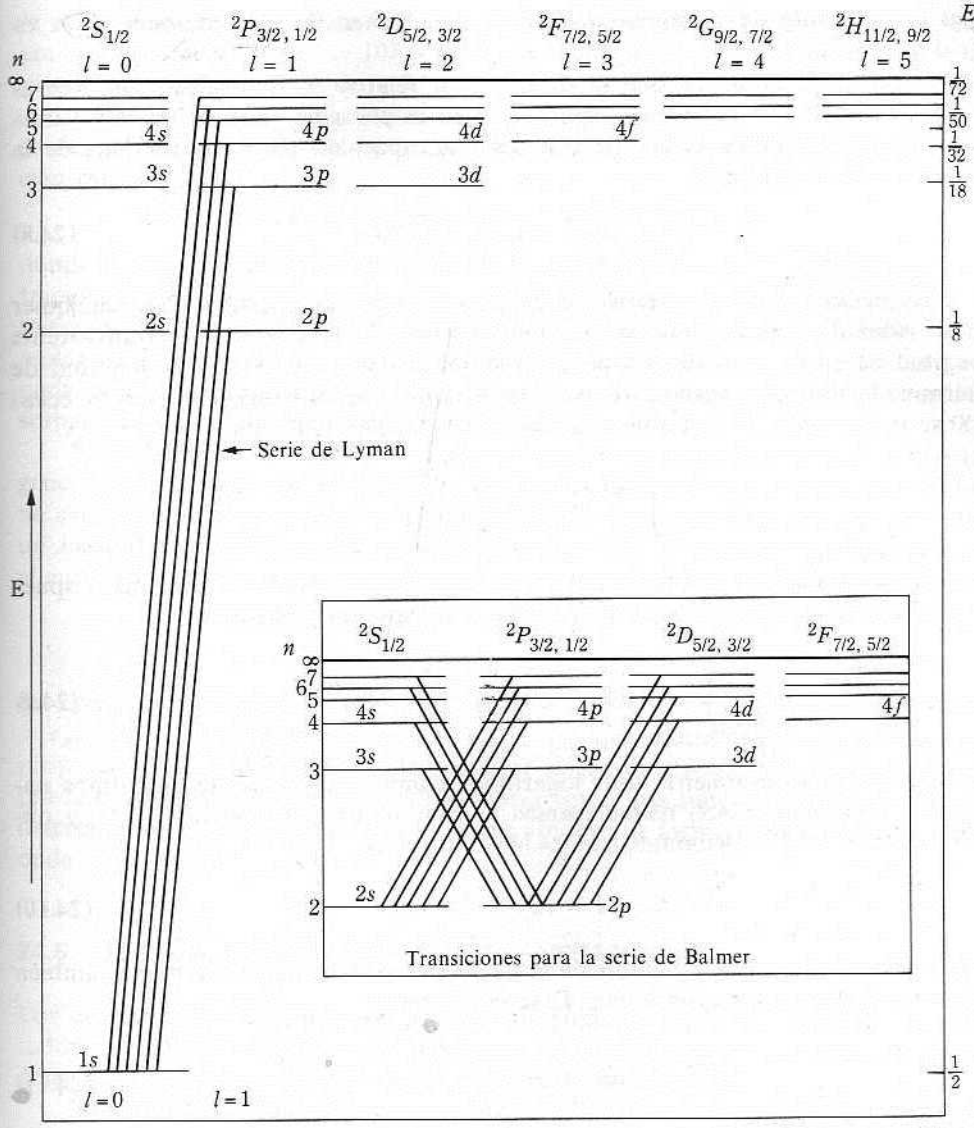


Fig. 24.5 Diagrama de niveles de energía para el átomo de hidrógeno mostrando las transiciones para la serie de Lyman. Recuadro: transiciones para la serie de Balmer.

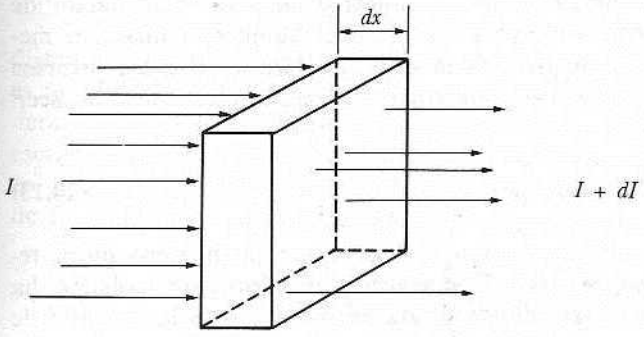


Fig. 24.6 Atenuación de un haz de luz que pasa a través de un absorbente.

donde k es la constante de proporcionalidad, $\tilde{c}$ es la concentración (mol/m^3), y dx es el espesor de la placa.

La ecuación (24.7) establece que la disminución relativa en intensidad del haz es proporcional al número de moléculas absorbentes en la placa de material. Si hay varias clases de moléculas presentes, cada una con distinta capacidad para absorber luz de la frecuencia en cuestión, entonces

$$-\frac{dI}{I} = (k_1\tilde{c}_1 + k_2\tilde{c}_2 + \cdots)\,dx. \tag{24.8}$$

Las constantes k_1, k_2, ..., son características de las sustancias en cuestión. Para cualquier sustancia, el valor de k depende de la longitud de onda. Si la sustancia es transparente a una longitud de onda determinada, pasará toda la luz y $k = 0$. Si a una longitud de onda determinada todas las sustancias son transparentes excepto una, entonces la ecuación (24.8) se reduce a la (24.7). La integración de la ecuación (24.7) da

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -k\tilde{c}\int_0^l dx,$$

donde I_0 es la intensidad del haz incidente e I es la intensidad del haz emergente después de pasar a través de la longitud total de la celda, l. Integrando, obtenemos

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -k\tilde{c}l \qquad \text{o bien} \qquad I = I_0 e^{-k\tilde{c}l}. \tag{24.9}$$

Es costumbre en espectrofotometría usar logaritmos comunes en lugar de logaritmos naturales; así en la ecuación (24.9) reemplazamos la base natural, e, por $10^{0.43429\ldots}$ y obtenemos $I = I_0 10^{-0.4343k\tilde{c}l}$. Definimos $\tilde{\varepsilon} \equiv 0{,}4343k$; entonces,

$$I = I_0 10^{-\tilde{\varepsilon}\tilde{c}l}. \tag{24.10}$$

La constante, $\tilde{\varepsilon}$, es el *coeficiente de absorción molar* de la sustancia; $\tilde{\epsilon}$ se denomina también coeficiente de extinción. La *transmitancia*, T, se define por

$$T \equiv \frac{I}{I_0} \tag{24.11}$$

y la absorbancia, A, se define por

$$A \equiv -\log_{10} T \qquad \text{o bien} \qquad T = 10^{-A}. \tag{24.12}$$

Si la absorbancia aumenta en una unidad, la transmitancia disminuye en un factor de diez. La ecuación (24.10) es una expresión de la ley de Beer-Lamber, llamada a menudo simplemente ley de Beer. La ley de Beer es la ecuación básica para los diversos métodos de análisis colorimétricos y espectrofotométricos. Si se cumple la ley de Beer, entonces la absorbancia está dada por

$$A = \tilde{\varepsilon}\tilde{c}l. \tag{24.13}$$

Como $\tilde{c}$ está dada en mol/m^3, l lo está en metros y A debe ser un número puro, tenemos que las unidades SI para $\tilde{\varepsilon}$ son m^2/mol. El coeficiente de absorción molar, ϵ, ha sido definido tradicionalmente por $A = \epsilon cb$, donde c está en mol/l y b es la longitud de

la celda en centímetros. Esto le da a ϵ la unidad patológica (pero manejable) de 1 mol^{-1} cm^{-1}. En consecuencia, $\epsilon = 10\tilde{\epsilon}$, donde ϵ y $\tilde{\epsilon}$ son los coeficientes de absorción molar expresados en unidades clásicas y SI, respectivamente.

Si la composición del sistema es no variable, tenemos $I/I_0 = e^{-\alpha x}$, donde α es el coeficiente de absorción y x es la longitud de la trayectoria. La absorbancia de una solución está da por

$$A = \tilde{\epsilon}_1\tilde{c}_1 l + \tilde{\epsilon}_2\tilde{c}_2 l + \cdots, \tag{24.14}$$

donde $\tilde{\epsilon}_1$, $\tilde{\epsilon}_2$, ..., son los coeficientes de absorción molar y $\tilde{c}_1$, $\tilde{c}_2$, ..., son las concentraciones de las especies 1, 2, ... Un ejemplo típico del uso de esta ecuación es la determinación de la concentración de varias especies en solución. Los coeficientes de absorción molar de cada una de las sustancias deben conocerse como funciones de la longitud de onda. Si se quieren determinar las concentraciones de dos especies, debe medirse la absorbancia de la solución a dos longitudes de onda distintas.

Si se establece un equilibrio químico entre dos especies químicas distintas, por lo general, no se observará la ley de Beer, ya que la concentración de las especies absorbentes no será siempre proporcional a la concentración total aparente. Por ejemplo, considérese un indicador ácido base, HX, y supóngase que HX es la especie absorbente. Tenemos el equilibrio,

$$HX \rightleftharpoons H^+ + X^- \qquad \text{y} \qquad K = \frac{c_{H^+}c_{X^-}}{c_{HX}}.$$

La concentración total de HX y X^- es $c = c_{HX} + c_{X^-}$. En el caso más sencillo, $c_{H^+} = c_{X^-} = c - c_{HX}$; entonces $K = (c - c_{HX})^2/c_{HX}$, que muestra que c_{HX} no es simplemente proporcional a c. Por tanto, la ley de Beer no se obedecerá. La constante de equilibrio puede determinarse midiendo la absorbancia como una función de la concentración. Esta determinación supone que sólo una especie absorbe de forma significativa en la longitud de onda en cuestión.

24.5 TEORIA DE LOS ESPECTROS ATOMICOS

Los espectros más sencillos son aquellos obtenidos a partir de átomos excitados. Como todos los átomos, excepto el de hidrógeno, tienen más de un electrón, necesitamos una descripción mecánico-cuántica de los átomos polielectrónicos.

La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno puede resolverse exactamente igual que se hizo en el capítulo 22. Si intentamos resolver la ecuación de Schrödinger para el átomo de helio, debemos tratar con la mecánica de tres cuerpos (el núcleo y dos electrones), que no es resoluble en forma cerrada ni en mecánica clásica ni en mecánica cuántica. Por consiguiente, estamos obligados a usar métodos aproximados.

Supóngase que el núcleo tiene una carga $+Ze$ y está separado del electrón 1 por una distancia r_1 y del electrón 2 por una distancia r_2; la distancia entre los electrones 1 y 2 es r_{12} (Fig. 24.7). Como el núcleo es muy masivo comparado con los electrones, lo consideraremos fijo en el centro de masa del sistema. El hamiltoniano para el sistema puede escribirse entonces como si el sistema consistiera sólo de dos electrones que se mueven en el campo del núcleo y en el del otro electrón. Si escribimos la energía como múltiplos de E_h, el Hartree, y las distancias como múltiplos de a_0, el hamiltoniano se convierte en

$$\mathbf{H} = -\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 - \tfrac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}, \tag{24.15}$$

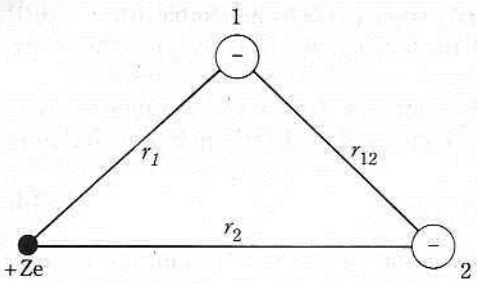


Fig. 24.7 Núcleo con dos electrones.

donde $-\frac{1}{2}\nabla_1^2$ es el operador de energía cinética para el electrón 1; esto implica sólo a las coordenadas del electrón 1, (r_1, θ_1, ϕ_1); de manera similar, $-\frac{1}{2}\nabla_2^2$ implica sólo a las coordenadas del electrón 2, (r_2, θ_2, ϕ_2). Si definimos

$$\mathbf{H}_1 = -\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \qquad \text{y} \qquad \mathbf{H}_2 = -\tfrac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}, \tag{24.16}$$

entonces el operador hamiltoniano se convierte en

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \frac{1}{r_{12}}. \tag{24.17}$$

El término $1/r_{12}$, es la energía potencial de repulsión entre los dos electrones. Como los electrones se repelen entre sí, este efecto tenderá a mantenerlos separados, y r_{12} será lo más grande posible con la condición de que r_1 y r_2 deben ser pequeños, pues ambos electrones son atraídos por el núcleo.

Podemos simplificar nuestro problema eliminando por completo el término de repulsión. De manera similar, en átomos con muchos electrones ignoraremos los términos de repulsión electrónica en nuestro primer tratamiento. Entonces, para cualquier átomo polielectrónico, tenemos

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_3 + \cdots. \tag{24.18}$$

Ya que $\mathbf{H}_1$ es un conjunto de términos que dependen sólo de las coordenadas del electrón 1, $\mathbf{H}_2$ depende sólo de las coordenadas del electrón 2, y así sucesivamente, mediante el teorema de la sección 21.8 podemos escribir la función de onda como un producto de funciones de onda «monoelectrónicas».

$$\psi = \phi_a(1)\phi_b(2)\phi_c(3)\ldots, \tag{24.19}$$

donde el (1) es una abreviatura para las coordenadas del electrón 1; esto es,

$$\phi_a(1) = \phi_a(x_1, y_1, z_1) \qquad \text{y} \qquad \phi_a(2) = \phi_a(x_2, y_2, z_2),$$

etcétera. Las ϕ_a, ϕ_b, ..., son las funciones de onda monoelectrónicas.

Para satisfacer el requerimiento de que la función de onda sea antisimétrica ante el intercambio de cualquier par de electrones, debe emplearse una combinación lineal de pro-

ductos de funciones adecuada. La combinación lineal que garantiza la antisimetría con el intercambio de cualquier par de electrones es el determinante:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_a(2) & \phi_a(3) & \cdots & \phi_a(N) \\ \phi_b(1) & \phi_b(2) & \phi_b(3) & \cdots & \phi_b(N) \\ \phi_c(1) & \phi_c(2) & \phi_c(3) & \cdots & \phi_c(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \phi_N(3) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \tag{24.20}$$

Al intercambiar cualquier par de electrones se intercambia las dos columnas correspondientes del determinante, lo cual cambia el signo de éste. Así se satisface el principio de Pauli. El determinante suele abreviarse encerrando simplemente el producto de las funciones de la diagonal principal entre dos líneas verticales; así,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\phi_a(1)\phi_b(2)\phi_c(3)\cdots\phi_N(N)|. \tag{24.21}$$

La energía total correspondiente a esta función de onda es la suma de las energías monoelectrónicas individuales.

$$E = E_a + E_b + E_c + \cdots. \tag{24.22}$$

Cada una de las funciones monoelectrónicas es una solución de una ecuación similar a la del hidrógeno de Schrödinger:

$$\mathbf{H}_1\phi_a(1) = E_a\phi_a(1). \tag{24.23}$$

Esta ecuación difiere de la del átomo de hidrógeno sólo en que el factor Z, en lugar de ser uno, tiene el valor de la carga nuclear. En consecuencia, tenemos un conjunto de números cuánticos n, l, m, m_s para cada electrón del átomo. La presencia de Z modifica la función de onda pero no los números cuánticos. Por ejemplo, la función de onda $1s$ se convierte en

$$\phi_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a_0}. \tag{24.24}$$

Como para nosotros no tienen utilidad las funciones detalladas, no se dará ningún otro ejemplo. Si se desea, podemos obtener las funciones a partir de las de la tabla 22.2, reemplazando a_0 por a_0/Z.

En esta aproximación, cada electrón tiene su propio conjunto de cuatro números cuánticos, $[n_i, l_i, m_i, (m_s)_i]$. Esta descripción es la base del modelo de las estructuras electrónicas de los átomos que empleamos para interpretar la tabla periódica en el capítulo 22.

En el átomo de hidrógeno, las funciones de onda son funciones propias de los operadores de momento angular, M^2, M_z, y $(M_s)_z$. En la aproximación que utilizamos aquí, las funciones de onda de los átomos polielectrónicos son también funciones propias de los operadores de momento angular. Examinaremos ahora los valores propios de los operadores de momento angular en estos sistemas polielectrónicos.

24.6 NUMEROS CUANTICOS EN ATOMOS POLIELECTRONICOS

En correspondencia con los números cuánticos l, m, s y m_s, para el único electrón en el átomo de hidrógeno, en átomos polielectrónicos tenemos un conjunto de números cuánticos: L, M_L, S, M_S.

El número cuántico L describe el cuadrado del momento angular orbital total de todos los electrones de la manera usual,

$$M^2 = L(L + 1)\hbar^2. \tag{24.25}$$

Los estados energéticos del átomo, los *términos*, se describen usando un código de letras para los distintos valores de L.

L	0	1	2	3	4	...
Letra del código	S	P	D	F	G	...

Para obtener los valores permitidos de L, consideramos sólo los valores de l_i para los electrones externos a las subcapas cerradas. A partir de este conjunto de l_i seleccionamos el valor más grande y de él restamos la suma de todos los l_i restantes. Esta diferencia es el valor permitido más pequeño de L. Si esta diferencia es negativa, el valor de L más bajo es cero. El valor más grande de L es la suma de todas las l_i de este conjunto. Están permitidos todos los valores enteros entre el valor más grande y el menor de L. Así pues,

$$L = L_{\text{máx}}, L_{\text{máx}} - 1, L_{\text{máx}} - 2, ..., L_{\text{menor}}.$$

■ **EJEMPLO 24.1** Supóngase que tenemos la configuración electrónica p^2f. Entonces, $l_1 = 1$, $l_2 = 1$, $l_3 = 3$. El valor menor de L es $L_{\text{menor}} = 3 - (1 + 1) = 1$. El valor mayor de L es $L_{\text{máx}} = 3 + 1 + 1 = 5$. Por consiguiente, los valores permitidos de L son $L = 5, 4, 3, 2, 1$.

Los valores posibles de la componente z del momento angular orbital están dados por M_L,

$$M_z = M_L\hbar, \qquad M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm L. \tag{24.26}$$

El valor de M_L se obtiene sumando los valores de m, el número cuántico magnético, de todos los electrones del átomo:

$$M_L = \sum_i m_i. \tag{24.27}$$

El número cuántico, S, describe el cuadrado del momento angular de espín total mediante la relación

$$M^2_{\text{espín}} = S(S + 1)\hbar^2. \tag{24.28}$$

Los valores posibles de la componente z del momento angular de espín están descritos por el número cuántico M_S en la ecuación

$$M_{\text{espín},z} = M_S\hbar. \tag{24.29}$$

El valor de M_S se obtiene sumando los valores de m_s, el número cuántico de espín, para todos los electrones del átomo:

$$M_S = \sum_i (m_s)_i. \tag{24.30}$$

La *multiplicidad* del estado es $2S + 1$, el número de valores posibles de la componente z del momento angular de espín.

El momento angular orbital y el momento angular de espín se acoplan para dar un momento angular total caracterizado por el número cuántico J.

$$M^2_{\text{total}} = J(J + 1)\hbar^2. \tag{24.31}$$

Los valores permitidos de J son:

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \ldots, L - S. \tag{24.32}$$

Este modo particular de combinar los números cuánticos L y S se llama acoplamiento de Russell-Saunders y es el tipo de acoplamiento más común. Los momentos angulares orbitales de los electrones se acoplan con fuerza, igual que lo hacen los momentos angulares de espín de los diversos electrones. El momento angular orbital total se acopla entonces más débilmente con el momento angular de espín total para dar un vector resultante caracterizado por J. Los valores de J son enteros o semienteros, dependiendo de si el número de electrones es par o impar.

El número cuántico M_J caracteriza la componente z del momento angular total (orbital más de espín) a través de la relación

$$M_{\text{total},z} = M_J\hbar. \tag{24.33}$$

Existen $2J + 1$ valores permitidos de M_J:

$M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm J,$ (para un número par de electrones);

$M_J = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}, \ldots, \pm J,$ (para un número impar de electrones).

24.7 ESPECTROSCOPIA ATOMICA; SIMBOLOS DE TERMINO

En el átomo de hidrógeno, la energía depende sólo de n, el número cuántico principal, y no de los valores de l o s. Cualquier electrón con momento angular orbital o de espín posee un momento magnético. En átomos que tienen más de un electrón, los momentos magnéticos de los electrones interactúan (se «acoplan») con el resultado de que los niveles de energía del átomo dependen del momento angular orbital total y del momento angular de espín total (esto es, los niveles de energía dependen de L y S). La regla de Hund establece que entre los estados dados por electrones equivalentes (electrones con los mismos valores de n y l) el estado de máxima multiplicidad tiene la menor energía. Entre los estados que tienen la misma multiplicidad, el estado con la L más grande tiene la menor energía.

En espectroscopia atómica, los niveles de energía en un átomo se denominan *términos* o *términos espectrales*. Un término está descrito por un *símbolo de término* como:

$^1S_0$, léase «singulete ese cero»,

$^2P_{3/2}$, léase «doblete pe tres medios»,

$^3D_2$, leáse «triplete de dos».

La letra en el símbolo de término es la letra del código que describe el valor de L. El índice superior del lado izquierdo es la multiplicidad del estado, $2S + 1$, y se denomina singulete, doblete, triplete, cuarteto, etcétera. El subíndice del lado derecho es el valor de J. Algunas veces el número cuántico principal del estado se escribe antes del símbolo de término.

■ **EJEMPLO 24.2** Considérese el átomo de hidrógeno. Como sólo hay un electrón, $L = 1$, siempre. Así pues, todas las configuraciones s dan un término S, todas las configuraciones p dan un término P y así sucesivamente. Para el momento angular de espín, $s = \frac{1}{2}$; así que $S = \frac{1}{2}$ y la multiplicidad, $2S + 1 = 2(\frac{1}{2}) + 1 = 2$. Todos los términos son dobletes. Entonces $J = L + S = l + \frac{1}{2}$. Cuando $l = 0$, el único valor permitido de J es $J = \frac{1}{2}$; sólo hay un estado, por consiguiente no es un verdadero doblete. En todos los demás casos tenemos dos estados con valores diferentes de J:

l	0	1	2	3
J	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$, $\frac{3}{2}$	$\frac{7}{2}$, $\frac{5}{2}$
Símbolo de término	$^2S_{1/2}$	$^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$	$^2D_{5/2}$, $^2D_{3/2}$	$^2F_{7/2}$, $^2F_{5/2}$

Estos símbolos de término se emplearon para designar los niveles de energía en la figura 24.5.

24.8 ATOMOS CON CAPAS CERRADAS

El método más simple para determinar los términos posibles correspondientes a una configuración electrónica dada es calcular M_L y M_S. A partir de estos valores podemos deducir L y S.

Los valores de M_L y M_S están determinados por las relaciones de las ecuaciones (24.27) y (24.30). La primera consecuencia de estas reglas es que una capa cerrada de electrones (una subcapa llena) no contribuye ni al momento angular orbital ni al momento angular de espín del átomo. En una capa cerrada, todos los electrones tienen espines pareados. Por tanto, en las configuraciones s^2, p^6, d^{10}, f^{14}, ..., aparecen con igual frecuencia los valores $m_s = \sum \frac{1}{2}$ y $m_s = -\frac{1}{2}$. Para cualquier capa cerrada, la resultante $M_S = \sum_i (m_s)_i = 0$. Como el único valor posible de M_S es cero, se deduce que el número cuántico, S, debe ser también cero. (Si S no fuera cero, la componente z del momento angular de espín total debería tener algún valor distinto de cero.) Como $S = 0$, la multiplicidad, $2S + 1 = 1$; por tanto, todas las configuraciones de capa cerrada son singuletes.

De forma similar, en una subcapa llena como la p^6, los electrones tienen los números cuánticos:

Electrón	1	2	3	4	5	6
m	-1	-1	0	0	$+1$	$+1$
m_s	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

Como puede verse, los valores $m = +1$ y $m = -1$ aparecen con igual frecuencia, así que $M_L = 0$ para cualquier subcapa llena.

$$M_L = \sum_i m_i = (-1) + (-1) + 0 + 0 + 1 + 1 = 0.$$

Se deduce de nuevo que $L = 0$ en la subcapa llena ya que sólo si $L = 0$ será cero el *único valor posible* de la componente z del momento angular orbital. Se deduce que los átomos que tienen electrones sólo en subcapas llenas, se encuentran en estados ^1S, ($L = 0$, S $= 0$).

Concluimos que para describir el momento angular de un átomo, necesitamos considerar sólo aquellos electrones que están fuera de las subcapas llenas. Por las mismas razones, las configuraciones complementarias de electrones equivalentes tienen los mismos términos. (Electrones equivalentes son electrones que tienen los mismos valores de n y l.) Algunos ejemplos de configuraciones electrónicas complementarias son p^x y p^{6-x}; d^x y d^{10-x}; f^x y f^{14-x}, ... Consideremos las configuraciones complementarias p^2 y p^4. Como p^6 es una *subcapa llena*, tenemos

$$M_L = \sum_{i=1}^{6} m_i = 0 \qquad \text{o bien} \qquad \sum_{i=1}^{4} m_i + \sum_{i=5}^{6} m_i = 0.$$

Entonces

$$\sum_{i=1}^{4} m_i = -\sum_{i=5}^{6} m_i.$$

Por consiguiente, los valores de M_L para la configuración p^4 son los mismos que para la p^2, excepto que parecen diferir en el signo. Esto sólo significa que el conjunto de valores está ordenado de manera diferente. Así, M_L para p^4 es igual a M_L para p^2. Se deduce que L es igual para ambos, al igual que M_S y S.

24.9 OBTENCION DE LOS SIMBOLOS DE TERMINO A PARTIR DE LA CONFIGURACION ELECTRONICA

Consideremos la configuración $2p^2$ para los dos electrones más exteriores en el estado fundamental del átomo de carbono. Como ambos electrones tienen $n = 2$ y $l = 1$, son equivalentes. Las funciones propias monoelectrónicas posibles descritas por la notación $[m_l\,(m_s)_i]$, son:

Función	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6
Electrón 1	$(1\frac{1}{2})$	$(1\bar{\frac{1}{2}})$	$(0\frac{1}{2})$	$(0\bar{\frac{1}{2}})$	$(\bar{1}\frac{1}{2})$	$(\bar{1}\bar{\frac{1}{2}})$
Electrón 2	$(1\frac{1}{2})$	$(1\bar{\frac{1}{2}})$	$(0\frac{1}{2})$	$(0\bar{\frac{1}{2}})$	$(\bar{1}\frac{1}{2})$	$(\bar{1}\bar{\frac{1}{2}})$

(Las tildes indican valores negativos.)

Los posibles productos de funciones son $f_i f_j$, siempre que $i \neq j$. Si $i = j$, los dos

electrones tendrían el mismo conjunto de números cuánticos, violando el principio de Pauli. Cada una de las seis funciones puede combinarse con las otras cinco, haciendo un total de $6 \times 5 = 30$ funciones posibles. Sólo 15 de estas funciones producto son independientes; las otras 15 pueden obtenerse de las primeras intercambiando las coordenadas de los dos electrones.

Si $m_1 = +1,\ 0,\ -1$ y $m_2 = +1,\ 0,\ -1$, entonces los valores posibles de $M_L = m_1 + m_2$ son 2, 1, 0, 1, 0, −1, 0, −1, −2. Estos pueden disponerse en los conjuntos:

$$\begin{aligned} M_L &= 2, 1, 0, -1, -2 \quad & L &= 2 \quad & D;\\ M_L &= \quad 1, 0, -1, \quad & L &= 1 \quad & P;\\ M_L &= \quad\ 0 \quad & L &= 0 \quad & S. \end{aligned}$$

A partir de los valores de M_L deducimos los valores de L que se muestran en la columna del centro. La designación por letras correspondiente al símbolo de término se encuentra en la tercera columna.

Debido a que cuando $M_L = 2$ ó -2, $m_1 = m_2 = 1$ o $m_1 = m_2 = -1$. Entonces, para evitar una violación del principio de Pauli, los espines deben ser distintos. Por consiguiente, para este término, $M_S = \frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0$. Como $M_S = 0$, debe suceder que $S = 0$. El término D es, en consecuencia, un singulete, ^1D. Entonces, $L + S = 2$ y $L - S = 2$, así que el único valor posible es $J = 2$. El símbolo de término completo es $^1D_2$. Como $2J + 1 = 5$, hay cinco funciones producto asociadas a este término. De estas cinco funciones producto podemos construir cinco funciones de onda determinánticas. Los detalles concernientes a qué funciones producto pertenecen al término y a la construcción de las funciones determinánticas no son necesarios para nuestros propósitos actuales.

El siguiente conjunto de valores de M_L, $M_L = 1,\ 0,\ -1$, pertenece a $L = 1$ y, por tanto, a un término P. Las combinaciones, $(1\frac{1}{2})(0\frac{1}{2})$ y $(0\frac{1}{2})(1\frac{1}{2})$, tienen $M_L = 1$ ó -1 y $M_S = 1$. Pero este valor de M_S aparece sólo en el conjunto $M_S = 1,\ 0,\ -1$. Estos valores de M_S requieren que $S = 1$; entonces, $2S + 1 = 3$, y el término es un triplete, ^3P. Enseguida encontramos que $L + S = 1 + 1 = 2$ y $L - S = 1 - 1 = 0$. Los valores posibles de J son, por tanto, $J = 2,\ 1,\ 0$. Los valores correspondientes de $2J + 1$ son 5, 3, 1. Por tanto, los términos son $^3P_2$ (cinco funciones); $^3P_1$ (tres funciones); $^3P_0$ (una función). Estos términos junto con $^1D_2$ constituyen 14 de las 15 funciones producto. La función restante tiene $M_L = 0$; o sea $L = 0$, y el término es S. Como sólo hay una función, $M_S = 0$ y $S = 0$. También entonces, $J = L + S = 0$. El símbolo de término es $^1S_0$. Como $2J + 1 = 1$, sólo hay una función correspondiente a este término.

En una configuración de dos electrones p no equivalentes, por ejemplo, $2p3p$, hay seis funciones posibles para cada electrón. Como no hay restricción por el principio de Pauli (los números cuánticos principales son diferentes), los 36 productos de funciones son permitidos e independientes. De nuevo, los conjuntos de valores de M_L son:

$$\begin{aligned} M_L &= 2, 1, 0, -1, -2 \quad & L &= 2 \quad & D;\\ M_L &= \quad 1, 0, -1 \quad & L &= 1 \quad & P;\\ M_L &= \quad\ 0 \quad & L &= 0 \quad & S. \end{aligned}$$

Pero en este caso, para cada valor de L pueden aparecer tanto el singulete como el triplete

Las combinaciones posibles de L, S y J, son:

L	S	J	$2J+1$	*Términos*
2	1	3, 2, 1	7, 5, 3	$^3D_3$, $^3D_2$, $^3D_1$
2	0	2	5	$^1D_2$
1	1	2, 1, 0	5, 3, 1	$^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$
1	0	1	3	$^1P_1$
0	1	1	3	$^3S_1$
0	0	0	1	$^1S_0$

La suma de los valores de $2J+1$ es igual a 36, el número total de funciones producto.

Consideremos la configuración $2p^3$, que es la configuración del estado fundamental del átomo de nitrógeno. Como $m_1 = 1, 0, -1$, $m_2 = 1, 0, -1$ y $m_3 = 1, 0, -1$, podemos ver que los valores posibles de L son 3, 2, 1, 0, correspondientes a los términos F, D, P y S. Sin embargo, para tener $M_L = 3$ ó -3, se requiere $m_1 = m_2 = m_3 = 1$ ó $m_1 = m_2 = m_3 = -1$. Como m_s sólo puede ser igual a $+\frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$, encontramos que no hay manera de satisfacer el principio de Pauli con $M_L = 3$, es decir, con $L = 3$. Así, el término F no puede existir.

El término D, $L = 2$, requiere el conjunto de valores de $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$. El valor $M_L = 2$ puede existir sólo si dos de los espines están apareados, esto es, en una combinación como $(1\frac{1}{2})(1\bar{\frac{1}{2}})(0\frac{1}{2})$. Por consiguiente, en los términos D, $M_S = \Sigma_i(m_s)_i = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ y, desde luego, también puede aparecer $-\frac{1}{2}$. Por tanto, $S = \frac{1}{2}$ y $2S + 1 = 2$; el término es un doblete, ^2D. Como $L + S = 2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$ y $L - S = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$, los únicos valores permitidos de J son $J = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$. Los valores correspondientes de $2J+1$ son 6 y 4. Por tanto, hay un total de diez funciones asociadas al término ^2D: $^2D_{5/2}$ (seis funciones) y $^2D_{3/2}$ (cuatro funciones).

El término P, con $L = 1$, requiere $M_L = 1, 0, -1$. El valor $M_L = 1$, puede aparecer sólo en combinaciones como $(1\frac{1}{2})(0\frac{1}{2})(0\bar{\frac{1}{2}})$ ó $(1\frac{1}{2})(1\bar{\frac{1}{2}})(\bar{1}\frac{1}{2})$. Por tanto, $M_S = \frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$ y $S = \frac{1}{2}$. De nuevo tenemos un doblete, ^2P. Como $L + S = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ y $L - S = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, los dos valores permitidos de J son $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$. Entonces $2J + 1 = 4, 2$. Los símbolos de término completos son: $^2P_{3/2}$ (cuatro funciones) y $^2P_{1/2}$ (dos funciones).

Los valores restantes, $M_L = 0$ y $L = 0$, no pueden proceder de $m_1 = m_2 = m_3 = 0$, debido a que esta combinación viola el principio de Pauli. Por consiguiente, $L = 0$ procede de combinaciones como $m_1 = 1$, $m_2 = -1$, $m_3 = 0$. Como estos tres valores de m son diferentes, pueden tener el mismo valor del número cuántico de espín. De aquí que los valores posibles de M_S sean $M_S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$. El valor de $S = \frac{3}{2}$. El único valor de J es $\frac{3}{2}$, así que el símbolo de término completo es $^4S_{3/2}$. Esto agota las funciones disponibles.

Los estados del átomo de nitrógeno pertenecientes a la configuración $2p^3$ son ^2D, ^2P y ^4S. De acuerdo con la regla de Hund (Sec. 24.7), las energías de estos estados están en el orden $^4S < {}^2D < {}^2P$.

24.10 EJEMPLOS DE ESPECTROS ATOMICOS

24.10.1 Sistemas monoelectrónicos

Ya hemos visto la energía del átomo de hidrógeno. El sistema de niveles de energía para el átomo de litio se muestra en la figura 24.8. El nivel más bajo ocupado, $1s^2$, no se

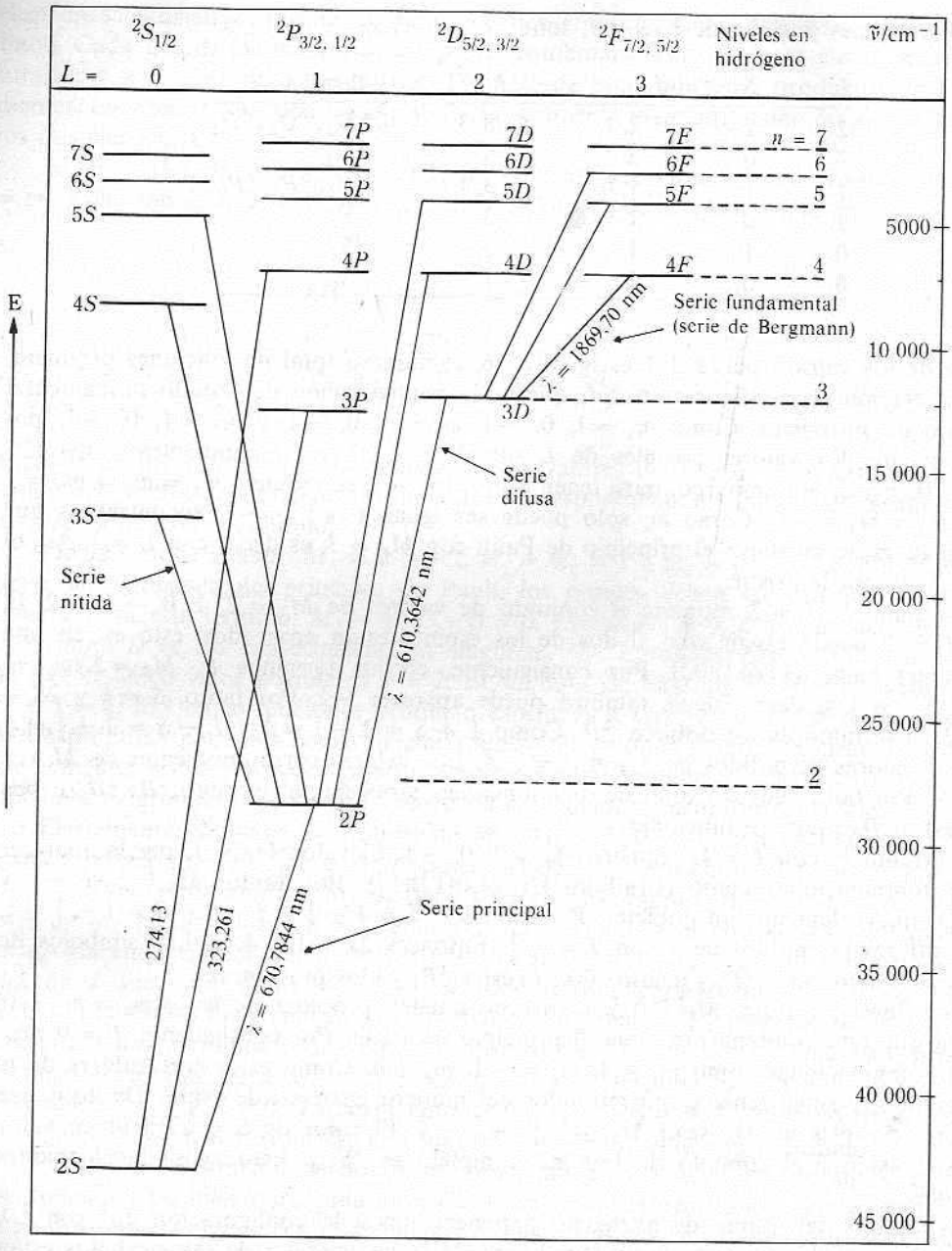


Fig. 24.8 Diagrama de niveles de energía para el átomo de litio. Las líneas discontinuas son los niveles correspondientes al átomo de hidrógeno. Los números sobre las líneas de la transición son las longitudes de onda en nanometros.

muestra. En el estado fundamental, el término es 2^2S. Como la regla de selección requiere que $\Delta l = \Delta L = \pm 1$, las únicas posibilidades para absorber energía están en las transiciones

$$2^2S \longrightarrow 2^2P \quad \lambda = 670{,}7844 \text{ nm};$$
$$2^2S \longrightarrow 3^2P \quad \lambda = 323{,}261 \text{ nm};$$
$$2^2S \longrightarrow 4^2P \quad \lambda = 274{,}13 \text{ nm};$$
$$\cdots \quad \lambda_{\text{lim}} = 230 \text{ nm}.$$

Esta es la así llamada serie de líneas *principal*. Si los átomos de litio se excitan en un arco o en una llama, los estados superiores se pueblan y se emite luz conforme los átomos sufren transiciones a estados más bajos. Aparecen cuatro series en el ultravioleta, visible e infrarrojo cercano:

1. la serie principal, que consiste en transiciones de los estados ^2P, más altos, al estado 2^2S;
2. la serie nítida, que consiste en transiciones de los estados ^2S, más altos, al estado 2^2P;
3. la serie difusa, que consiste en transiciones de los estados ^2D, más altos, al estado 2^2P;
4. la serie fundamental, que consiste en transiciones de los estados ^2F, más altos, al estado 3^2D.

La figura 24.8 incluye los niveles de energía del átomo de hidrógeno como comparación. Se observa que en los estados cuánticos más altos, los niveles de energía para el átomo de litio son casi coincidentes con los del átomo de hidrógeno, al menos en aquellos estados con momento angular. Esto significa que, a medida que los electrones de valencia se alejan del núcleo $1s^2$ del litio, los efectos de la interacción electrónica se desvanecen y el electrón ve en realidad una sola carga positiva en exceso, en realidad un protón. Este efecto ocurre también con los metales alcalinos más altos, pero está menos marcado como resultado del mayor volumen ocupado por los electrones del núcleo.

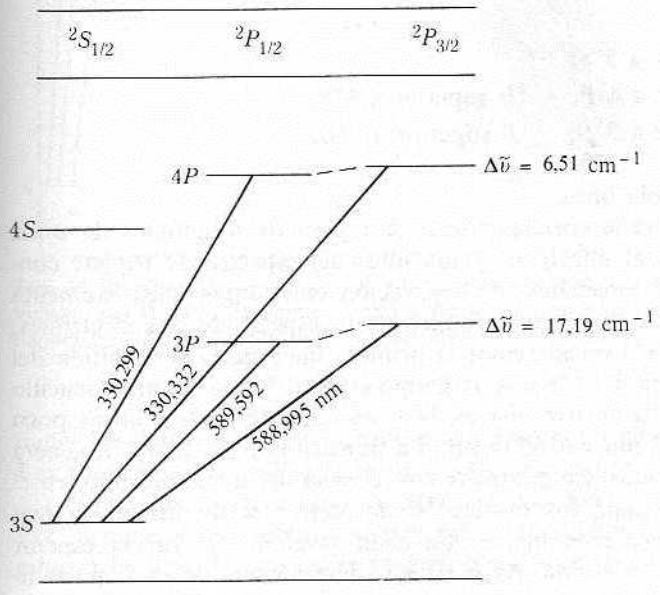


Fig. 24.9 Fragmento del diagrama de niveles de energía para el sodio mostrando el desdoblamiento del doblete. El desdoblamiento del nivel ^2P se ha exagerado (no está a escala). Las longitudes de onda están en nanometros.

Los espectros de todos los metales alcalinos son similares al del litio; están basados en los mismos tipos de niveles de energía (términos). La inspección detenida de las líneas espectrales muestra que cada una de ellas es doble; la separación entre las dos líneas del doblete aumenta de forma notoria en la serie Li, Na, K, Rb, Cs. Esta separación es una consecuencia del hecho que, en el sistema polielectrónico, la energía depende no sólo de los valores de n y L, sino también del de J. Por tanto, los términos $^2S_{1/2}$ no se desdoblan, ya que sólo hay un valor posible de J, a saber, $J = \frac{1}{2}$. Por otro lado, los términos ^2P tienen $J = \frac{3}{2}$ y $J = \frac{1}{2}$ de manera que la energía del $^2P_{3/2}$ es ligeramente mayor que la del $^2P_{1/2}$. Los términos mayores, ^2D, ^2F, ..., también se desdoblan, pero la magnitud de la separación es demasiado pequeña para ser perceptible. De hecho, sólo el nivel ^2P se desdobla y cualquier transición de o hacia este nivel da como resultado dos líneas muy cercanas. El ejemplo clásico son las líneas amarillas del doblete de sodio (líneas D del sodio) a 589,592 nm y 588,995 nm, que se emiten en la transición de $3^2P \rightarrow 3^2S$ (véase Fig. 24.9).

24.10.2 Sistemas de dos electrones: los alcalinotérreos

En la figura 24.10 se muestran los niveles de energía para el átomo de calcio. Estos niveles forman dos grupos, singuletes y tripletes. Como la regla de selección, $\Delta S = 0$, no permite cambios en multiplicidad, las transiciones entre un término singulete y un término triplete están prohibidas. En consecuencia, el espectro de emisión exhibe dos series de líneas independientes. Una serie resulta de transiciones entre términos singuletes y la otra de transiciones entre términos tripletes.

El espectro de absorción del calcio consiste únicamente en la serie procedente de las transiciones del estado 4^1S al estado n^1P. Debido a las grandes diferencias de energía, estas líneas aparecen en el extremo de pequeñas longitudes de onda del espectro visible y en el ultravioleta. Así, $\lambda = 422{,}673$ nm, 272,165 nm, 239,858 nm, ... El límite de la serie, $\lambda_{\text{lim}} = 152{,}995$ nm, corresponde a la energía que debe suministrarse para ionizar al átomo de calcio, 781,898 kJ/mol.

El espectro de emisión exhibe no sólo la serie principal, sino también otras series de singulete como:

^1P superior a 5^1S;
^1S superior a 4^1P, ^1D superior a 4^1P;
^1P superior a 3^1D, ^1F superior a 3^1D.

Cada línea en estas series es una sola línea.

En el espectro de triplete, la serie corresponde a la región de longitudes de onda mayores, en el intervalo del visible al infrarrojo. Cada línea del espectro de triplete consiste en un número de líneas poco espaciadas; la separación entre estas líneas aumenta rápidamente a medida que aumenta el número atómico de la especie de dos electrones: He, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg. Consideremos la primera línea de la serie nítida del calcio, correspondiente a la transición del 5^3S al 4^3P. Como el nivel 5^3S es un nivel sencillo mientras que el nivel 4^3p se desdobla en tres niveles, la línea consiste en tres líneas poco espaciadas; $\lambda = 610{,}272$ nm, 612,222 nm y 616,218 nm. La transición del 4^3D al 4^3P genera un grupo de seis líneas poco espaciadas. En contraste con el caso del metal alcalino, en el cual los niveles ^2D no se desdoblaban, los niveles ^3D del calcio se desdoblan en tres niveles. Si cada nivel de ^3D pudiera combinarse con cada nivel de ^3P, cabría esperar nueve líneas. De hecho, la regla de selección, $\Delta J = 0, \pm 1$, desecha tres de estas posibili-

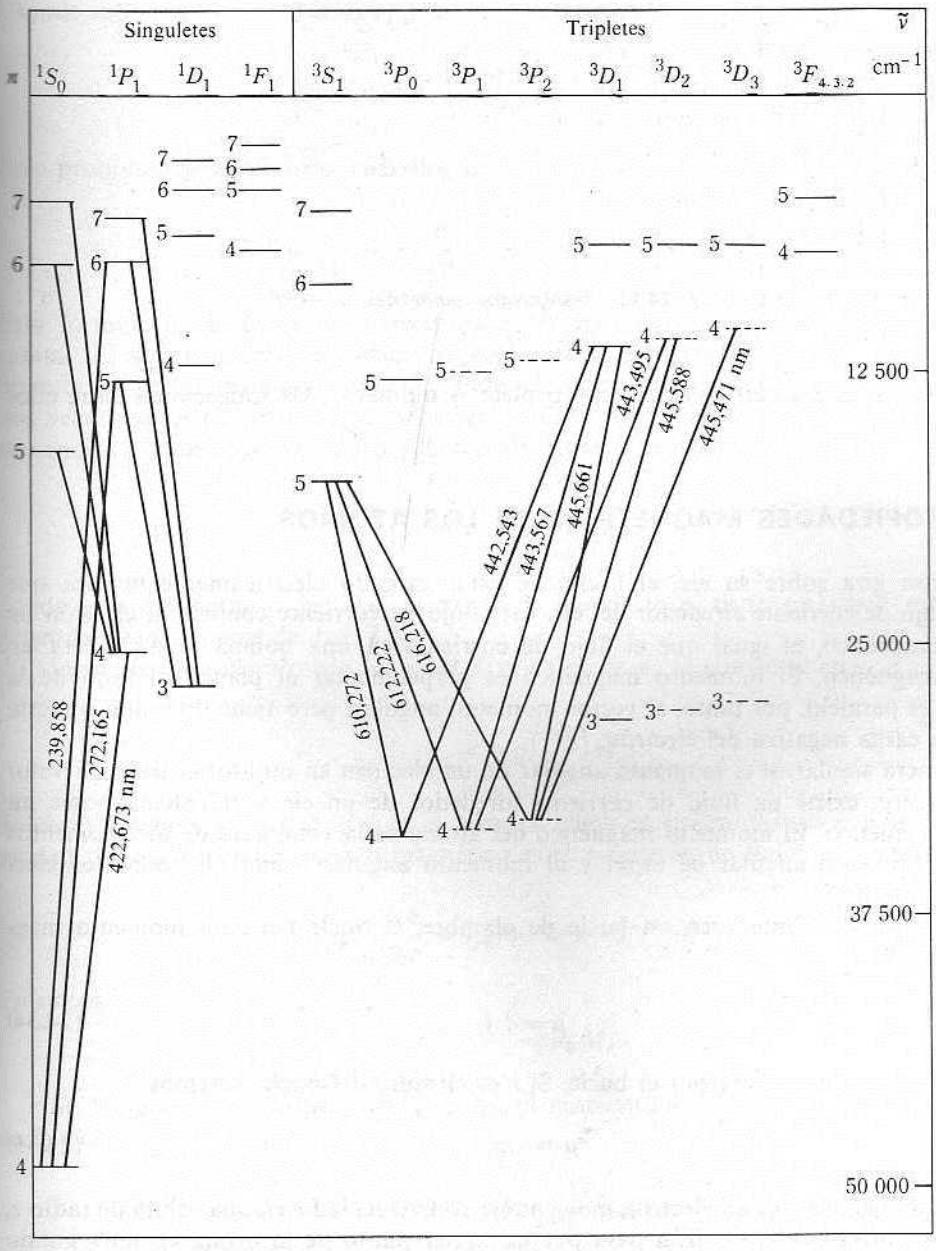


Fig. 24.10 Diagrama de niveles de energía para el calcio. Los niveles discontinuos indican que el desdoblamiento no está a escala. Las longitudes de onda están en nanometros. No se indican todas las transiciones permitidas.

dades, de forma que sólo aparecen seis líneas. La situación se ilustra en la figura 24.11. Las transiciones $J = 2 \rightarrow 0$, $3 \rightarrow 1$ y $3 \rightarrow 0$ están prohibidas.

En sistemas que tienen tres, cuatro o más electrones, hay varios sistemas de términos. Por ejemplo, en el sistema de tres electrones existen dobletes y cuartetos; no están permitidas las transiciones entre niveles de dobletes y de cuartetos. En el sistema de cuatro

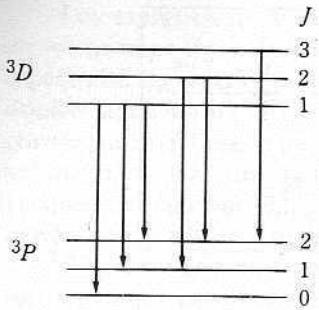


Fig. 24.11 Transiciones permitidas $^3D \leftrightarrow {}^3P$.

electrones existen tres sistemas: singuletes, tripletes y quintetos; las transiciones entre ellos están prohibidas.

24.11 PROPIEDADES MAGNETICAS DE LOS ATOMOS

Si el electrón gira sobre su eje, el hecho de estar cargado eléctricamente implica que existe un flujo de corriente alrededor del eje. Este flujo de corriente confiere al electrón un momento magnético, al igual que el flujo de corriente en una bobina le da a ésta un momento magnético. El momento magnético es perpendicular al plano del flujo de la corriente y es paralelo, por tanto, al vector momento angular, pero tiene dirección opuesta debido a la carga negativa del electrón.

De manera similar, si el momento angular de un electrón en un átomo tiene un valor distinto de cero, existe un flujo de corriente alrededor de un eje y el sistema posee un momento magnético. El momento magnético del átomo es la resultante de los momentos debidos al momento angular de espín y al momento angular orbital de todos los electrones en el átomo.

Si fluye una corriente I en un bucle de alambre, el bucle tiene un momento magnético dado por

$$\mu = IA, \tag{24.34}$$

donde A es el área encerrada por el bucle. Si r es el radio del bucle, tenemos

$$\mu = I\pi r^2. \tag{24.35}$$

Ahora bien, si imaginamos un electrón moviéndose con velocidad v en una órbita de radio r, el número de veces que el electrón pasa por cualquier punto de la órbita en un segundo es igual a la velocidad dividida entre la circunferencia de la órbita, $v/2\pi r$. Si multiplicamos esto por la carga del electrón, $-e$, obtenemos la carga que pasa por ese punto en un segundo, que es la corriente, I.

$$I = -e\left(\frac{v}{2\pi r}\right). \tag{24.36}$$

El momento angular $M_z = mvr$, si la órbita está en el plano xy. Como $v = M_z/mr$,

$$I = -\frac{eM_z}{2\pi mr^2}. \tag{24.37}$$

Usando este valor de I en la ecuación (24.35), obtenemos

$$\mu_z = -\left(\frac{eM_z}{2\pi mr^2}\right)\pi r^2 = -\frac{eM_z}{2m}. \tag{24.38}$$

Esto proporciona la relación magnetogírica, γ:

$$\gamma = \frac{\mu_z}{M_z} = -\frac{e}{2m} = -8{,}794024 \times 10^{10}\,\mathrm{C\,kg^{-1}}. \tag{24.39}$$

Esta fórmula de la física es correcta para un electrón sólo para el momento angular orbital. El signo negativo significa tan sólo que el momento magnético tiene dirección opuesta al vector momento angular. Para el espín, resulta que el valor de γ es unas dos veces mayor (2,00232 veces, para ser exactos) que el de la ecuación 24.39. En consecuencia, el momento magnético del electrón suele expresarse como

$$\mu_z = -g\left(\frac{e}{2m}\right)M_z, \tag{24.40}$$

donde g es un número puro, el factor g de Lande, que tiene un valor racional que depende de los valores de J, L y S.

Introduciendo el valor de $M_z = M_J\hbar$, el valor de μ_z se convierte en

$$\mu_z = -g\left(\frac{e\hbar}{2m}\right)M_J, \tag{24.41}$$

donde $M_J = 0, \pm 1, \ldots, \pm J$, y J es el número cuántico del momento angular total. Una unidad natural para el momento magnético es el magnetón de Bohr, μ_B, definido por

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9{,}274078 \times 10^{-24}\ \mathrm{m^2\ A}. \tag{24.42}$$

Entonces

$$\mu_z = -g\mu_B M_J. \tag{24.43}$$

Si M_{total} es el momento angular total, el momento magnético, μ, de un átomo está dado por

$$\mu = -g\left(\frac{e}{2m}\right)M_{\text{total}}. \tag{24.44}$$

Como $M_{\text{total}} = \sqrt{J(J+1)}\,\hbar$, obtenemos

$$\mu = -g\left(\frac{e\hbar}{2m}\right)\sqrt{J(J+1)} = -g\sqrt{J(J+1)}\,\mu_B. \tag{24.45}$$

Si consideramos un solo electrón que no tiene momento angular orbital, entonces $g = 2$ y $J = S = \frac{1}{2}$. De la ecuación (24.45) se deduce que $\mu_{\text{espín}} = -\sqrt{3}\,\mu_B$. Como $J = \frac{1}{2}$, entonces $M_J = \pm\frac{1}{2}$. Usando la ecuación (24.43) para la componente z del momento magnético, obtenemos $(\mu_{\text{espín}})_z = \pm\mu_B$. Por tanto, los valores permitidos de la componente del momento magnético de espín en la dirección de cualquier eje específico son ± 1 magnetón de Bohr.

*24.11.1 Efecto Zeeman

Si examinamos el espectro de un sistema atómico, encontramos que al imponer un campo magnético fuerte las líneas se desdoblan en cierto número de componentes; este es el efecto Zeeman. Supongamos que aplicamos un campo magnético uniforme de magnitud B a un sistema atómico. La dirección del campo la escogemos a lo largo del eje z. La energía del átomo en el campo dependerá de la componente del momento magnético en la dirección del campo. La aplicación del campo baja la energía en una canidad $\mu_z B$. Si la energía original del átomo es E_0, y la energía en presencia del campo es E, tenemos

$$E = E_0 - \mu_z B. \tag{24.46}$$

El signo negativo indica que cuando el momento magnético y el campo magnético están en la misma dirección, la energía disminuye. Obsérvese que el *tesla* (T) es la unidad SI para B, el campo magnético (la densidad del flujo magnético); $1\,\mathrm{T} = 1\ \mathrm{kg/s^2\ A}$ (1 tesla = $= 10^4$ gauss). Entonces, μ tiene como unidad: $\mathrm{m^2\ A = J\,s^2\ A/kg = J/T}$.

Sustituyendo el valor de μ_z de la ecuación (24.43) en la ecuación (24.46), obtenemos

$$E = E_0 + g\mu_B M_J B. \tag{24.47}$$

Como hay $2J + 1$ valores permitidos de M_J, el nivel de energía original se desdobla en $2J + 1$ niveles nuevos que tienen energías diferentes. Como cada nivel de energía, excepto un nivel ${}^1S_0$, es desdoblado por el campo, podemos deducir que las líneas espectrales se desdoblan en varias componentes. La magnitud de la separación de las líneas es proporcional al campo magnético.

Finalmente, nos ocuparemos de las diferencias de energía entre dos estados y de las frecuencias de las líneas emitidas. Así pues, es conveniente introducir la frecuencia de Larmor, ν_L, definida por

$$\nu_L \equiv \left(\frac{\mu_B B}{h}\right) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{eB}{2m}\right). \tag{24.48}$$

Reemplazando $\mu_B B$ por $h\nu_L$, la ecuación (24.47) se convierte en

$$E = E_0 + gM_J h\nu_L. \tag{24.49}$$

Encontramos que los desplazamientos de las líneas en el efecto Zeeman son múltiplos enteros pequeños de la frecuencia de Larmor.

Para usar la ecuación (24.49), necesitamos el valor de g. Puede demostrarse que

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \tag{24.50}$$

La aplicación más sencilla de la ecuación (24.50) es a un sistema singulete. Como $S = 0$, entonces $J = L$ y $g = 1$ para todas las transiciones posibles dentro del sistema singulete. La ecuación (24.49) se transforma en

$$E = E_0 + M_J h\nu_L. \tag{24.51}$$

Entonces, para el término $^1S_0$, el único valor posible de M_J es $M_J = 0$; el término no se desdobla. La ecuación (24.51) da

$$E(^1S_0) = E_0(^1S_0).$$

Pero para el término $^1P_1$, los valores de M_J posibles son $M_J = 0, \pm 1$, así que la ecuación (24.51) da tres valores de energía:

$$E_3(^1P_1) = E_0(^1P_1) + h\nu_L;$$
$$E_2(^1P_1) = E_0(^1P_1);$$
$$E_1(^1P_1) = E_0(^1P_1) - h\nu_L.$$

Para el término $^1D_2$, los valores de M_J posibles son $M_J = 0, \pm 1, \pm 2$, así que $^1D_2$ se desdobla en cinco niveles:

$$E_5(^1D_2) = E_0(^1D_2) + 2h\nu_L;$$
$$E_4(^1D_2) = E_0(^1D_2) + 1h\nu_L;$$
$$E_3(^1D_2) = E_0(^1D_2);$$
$$E_2(^1D_2) = E_0(^1D_2) - 1h\nu_L;$$
$$E_1(^1D_2) = E_0(^1D_2) - 2h\nu_L.$$

El esquema de niveles de energía se muestra en la figura 24.12.

Como la separación entre los niveles es la misma en el término $^1P_1$ que en el término $^1D_2$, y como la regla de selección requiere que $\Delta M_J = 0, \pm 1$, deducimos que cada

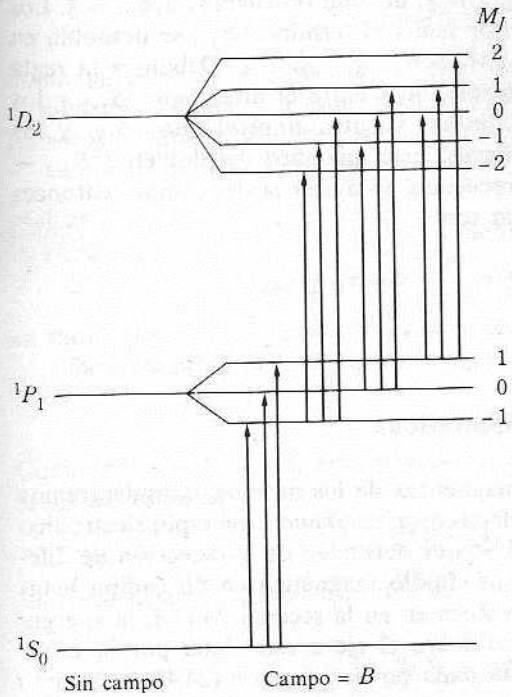


Fig. 24.12 Desdoblamiento en un campo magnético.

línea del espectro se desdobla en tres líneas. La línea media está en la frecuencia original, mientras que las otras dos líneas están separadas por igual a ambos lados de la frecuencia original. Este es el efecto Zeeman *normal*.

Si ν_0 es la frecuencia emitida en la transición de un estado a otro en ausencia del campo magnético, entonces las tres líneas en presencia del campo tendrán las frecuencias

$$\nu_1 = \nu_0 - \nu_L, \qquad \nu_2 = \nu_0, \qquad \nu_3 = \nu_0 + \nu_L.$$

Para otros sistemas que no son singuletes, g no es igual a 1. En estos casos, se produce un desdoblamiento más complicado: el *efecto Zeeman anómalo*. Por ejemplo, consideremos el sistema de doblete en hidrógeno y en los metales alcalinos. El término más bajo es $^2S_{1/2}$. Para este término, $L = 0$, $J = S = \frac{1}{2}$; por tanto, $M_J = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ y $g = 2$. El producto $gM_J = 2(\pm\frac{1}{2}) = \pm 1$. Empleando este valor en la ecuación (24.49), obtenemos

$$E(^2S_{1/2}) = E_0(^2S_{1/2}) \pm h\nu_L.$$

Este término se desdobla en dos niveles.

El término ^2P tiene $L = 1$, $S = \frac{1}{2}$, $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$. Para el término $^2P_{1/2}$, empleando la ecuación (24.50), obtenemos $g = \frac{2}{3}$; como $M_J = \pm\frac{1}{2}$, el producto $gM_J = \frac{2}{3}(\pm\frac{1}{2}) = \pm\frac{1}{3}$. Entonces

$$E(^2P_{1/2}) = E_0(^2P_{1/2}) \pm \tfrac{1}{3}h\nu_L.$$

Como el desdoblamiento es diferente para los dos términos, este miembro del doblete ($^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$) se desdobla en cuatro líneas. Si ν_1 es la frecuencia de la línea en ausencia del campo, obtenemos

$$\nu = \nu_1 \pm \tfrac{2}{3}\nu_L \qquad \text{y} \qquad \nu = \nu_1 \pm \tfrac{4}{3}\nu_L$$

para las frecuencias de las cuatro líneas. Obsérvese que la frecuencia original no aparece.

Para el término $^2P_{3/2}$, tenemos $L = 1$, $S = \frac{1}{2}$, $J = \frac{3}{2}$; de aquí obtenemos que $g = \frac{4}{3}$. Los valores posibles de M_J son $M_J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$. Por tanto, el término $^2P_{3/2}$ se desdobla en cuatro niveles. Los valores correspondientes de gM_J son $2, \frac{2}{3}, -\frac{2}{3}, -2$. Debido a la regla de selección, $\Delta M_J = 0, \pm 1$, sólo puede haber transiciones entre el nivel bajo $^2S_{1/2}$ y los tres niveles más bajos $^2P_{3/2}$, produciendo tres líneas; y entre el nivel alto $^2S_{1/2}$ y los niveles más altos $^2P_{3/2}$, produciendo otras tres líneas. Este miembro del doblete ($^2P_{3/2} \rightarrow$ $\rightarrow {}^2S_{1/2}$) se desdobla en seis líneas. Si ν_2 es la frecuencia en ausencia del campo, entonces las frecuencias en presencia del campo magnético son

$$\nu = \nu_2 \pm \tfrac{1}{3}\nu_L, \qquad \nu = \nu_2 \pm \nu_L, \qquad \nu = \nu_2 \pm \tfrac{5}{3}\nu_L.$$

Esta situación se ilustra en la figura 24.13.

24.11.2 Espectroscopia de resonancia magnética

Para concluir la exposición de las propiedades magnéticas de los átomos, consideraremos las espectroscopias de resonancia paramagnética electrónica, resonancia del espín electrónico (RPE, REE) y resonancia magnética nuclear (RMN), que dependen de la detección de diferencias de energía entre los niveles cuánticos de un dipolo magnético en un campo magnético. Como se indicó en la discusión del efecto Zeeman en la sección 24.11.1, la energía de un dipolo magnético en un campo magnético sobre el eje z está dada por la ecuación (24.46), mientras que μ_z para un electrón está dada por la ecuación (24.43).

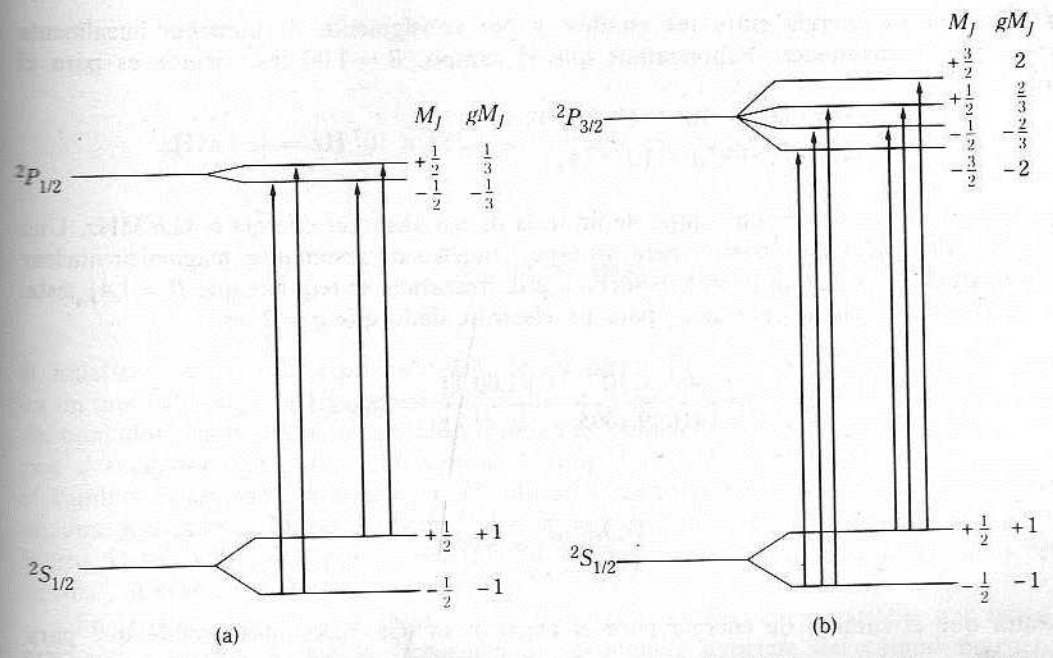


Fig. 24.13 Desdoblamiento de Zeeman anómalo del doblete de sodio. (a) D_1 se desdobla en cuatro líneas. (b) D_2 en seis. (De *Atomic Spectra and Atomic Structure*, por G. Herzberg, 1944, Dover Publications, Inc., Nueva York.)

Si tratamos con los momentos magnéticos nucleares, entonces, en correspondencia con la ecuación (24.43), tenemos

$$\mu = g_N \mu_N I \qquad \text{y} \qquad \mu_z = g_N \mu_N M_I, \tag{24.52}$$

donde g_N es el factor g nuclear, μ_N es el magnetón nuclear, I es el número cuántico para el momento angular del espín nuclear y $M_I = I, I-1, I-2, \ldots, -I$ es el conjunto de números cuánticos posibles para la componente z del momento angular del espín nuclear.

Para un protón con masa m_p, en correspondencia con la ecuación (24.42), tenemos

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5{,}050824 \times 10^{-27}\ \text{J/T}, \tag{24.53}$$

en tanto que el factor empírico $g_N = 5{,}5856912$.

Para un protón en un campo magnético, la energía es

$$E = E_0 + g_N \mu_N M_I B. \tag{24.54}$$

Como $M_I = +\frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$, encontramos que la diferencia de energía entre estos dos estados del espín es

$$\Delta E = g_N \mu_N B(\tfrac{1}{2}) - g_N \mu_N B(-\tfrac{1}{2}) = g_N \mu_N B. \tag{24.55}$$

La frecuencia emitida o absorbida en esta transición es la frecuencia de Larmor, ν_L,

$$\nu_L = \frac{\Delta E}{h} = \frac{g_N \mu_N B}{h} = \frac{g_N e B}{4\pi m_p}. \tag{24.56}$$

La diferencia de energía entre los estados, y por consiguiente ν_L, aumenta linealmente con el campo magnético. Supongamos que el campo, $B = 1{,}00$ tesla, entonces para el protón

$$\nu_L = \frac{5{,}586(1{,}602 \times 10^{-19}\,\text{C})(1{,}00\,\text{T})}{4(3{,}1416)(1{,}673 \times 10^{-27}\,\text{kg})} = 4{,}257 \times 10^{7}\,\text{Hz} = 42{,}6\,\text{MHz}.$$

Por tanto, los protones en un campo de un tesla deben absorber energía a 42,6 MHz. Una frecuencia de diseño muy común para un espectrómetro de resonancia magnética nuclear es de 60MHz; para que un protón absorba a esta frecuencia se requiere que $B = 1{,}41$ tesla.

El valor correspondiente de ν_L para un electrón, dado que $g = 2$, es

$$\nu_L = \frac{2(1{,}602 \times 10^{-19}\,\text{C})(1{,}00\,\text{T})}{4(3{,}1416)(9{,}1095 \times 10^{-31}\,\text{kg})} = 28{,}0\,\text{GHz}.$$

La relación,

$$\frac{(\nu_L)_{\text{electrón}}}{(\nu_L)_{\text{protón}}} \approx 658,$$

muestra que el cambio de energía para el electrón es 658 veces más grande que para el protón.

24.11.3 Resonancia magnética nuclear

Comenzaremos describiendo un experimento de resonancia magnética nuclear un tanto idealizado. El dispositivo se muestra en la figura 24.14. Se coloca la muestra entre los polos de un electroimán muy potente. Se bobina un alambre alrededor del tubo que contiene

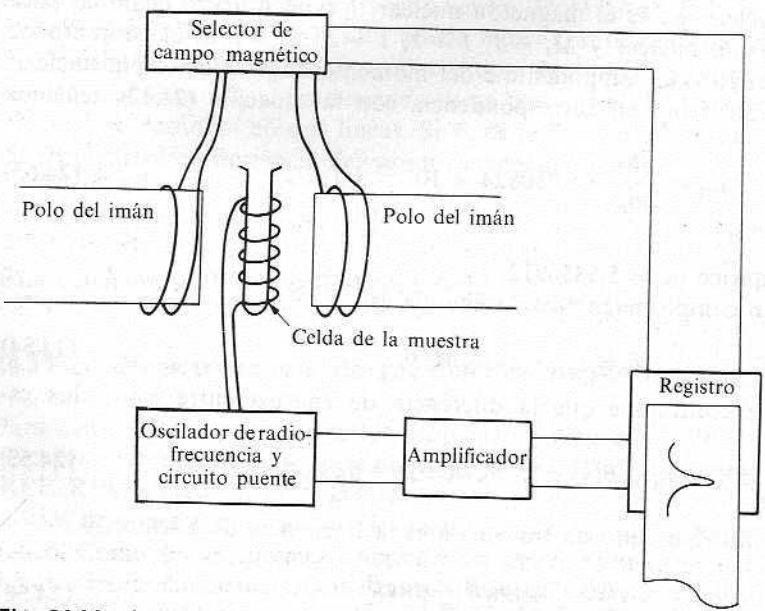


Fig. 24.14 Aparato de resonancia magnética nuclear.

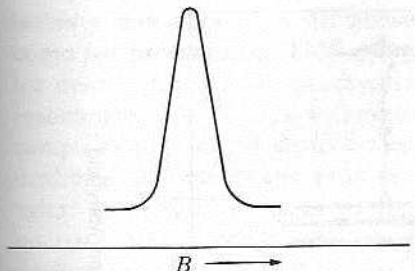


Fig. 24.15 Pico de resonancia típico de un protón.

la muestra y se conecta a un oscilador de radiofrecuencia capaz de variar la frecuencia en un intervalo pequeño. Este oscilador envía una señal a la muestra; cuando la frecuencia del oscilador alcanza la frecuencia de Larmor, el sistema puede absorber la radiación enviada por el oscilador. Esta absorción cambia la impedancia del circuito de radiofrecuencia; el cambio en impedancia se mide mediante un circuito puente, se amplifica y se registra en una graficadora. El eje de tiempo del registro refleja el intervalo de frecuencias cubierto. Después de pasar por la frecuencia de resonancia, la impedancia vuelve a su valor normal; la gráfica resultante es parecida a la de la figura 24.15.

En la práctica es muy difícil diseñar un oscilador de frecuencia variable que tenga la precisión requerida. Como la frecuencia de resonancia depende del campo magnético, hacemos variar la frecuencia de resonancia ν_L cambiando B (en vez de cambiar la frecuencia de la radiación incidente). El oscilador de radiofrecuencia está ahora fijo en una frecuencia de diseño; una de las más comunes es 60 MHz, pero para mayor sensibilidad y resolución, se emplean también frecuencias de 100 MHz y mayores. El imán se diseña para producir el gran campo necesario, y a continuación se añaden pequeñas bobinas que pueden variar el campo en un intervalo pequeño. Cuando el campo magnético es tal que la frecuencia de Larmor iguala a la frecuencia de diseño, se absorbe energía y el cambio en las características del circuito se registra en una gráfica.

Aquí no trataremos los detalles del instrumento. Tanto los circuitos electrónicos como el imán requieren a la tecnología para ser útiles. Por ejemplo, el campo magnético debe ser uniforme sobre la muestra hasta 1 parte en 10^8; esto no se alcanzaba fácilmente en el pasado, pero ahora es algo rutinario.

La frecuencia a la cual el protón absorbe energía no es una propiedad fija del protón, sino que depende de su ambiente magnético. Si el ambiente magnético se altera, el valor del campo al cual el protón absorbe energía también se alterará. Un ejemplo típico de esto es la absorción en alcohol etílico, CH_3CH_2OH, que muestra tres grupos de líneas muy cercanas (Fig. 24.16). El ambiente magnético de los protones de CH_3 es diferente del de los protones de CH_2, que es diferente del ambiente del protón en OH. Por tanto, las resonancias aparecen en valores de campo ligeramente distintos. Las áreas totales en los picos están en la relación 3:2:1.

El corrimiento químico es una medida de esta diferencia en ambiente magnético. Definimos el corrimiento químico, δ, como

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{B_r - B}{B_r} \times 10^6. \tag{24.57}$$

Esta definición es relativa; δ se mide en partes por millón (ppm) de desplazamiento del campo resonante, B_r, de alguna sustancia de referencia. Una sustancia de referencia común es el tetrametilsilano (TMS), $Si(CH_3)_4$. Debido a que todos los protones son equiva-

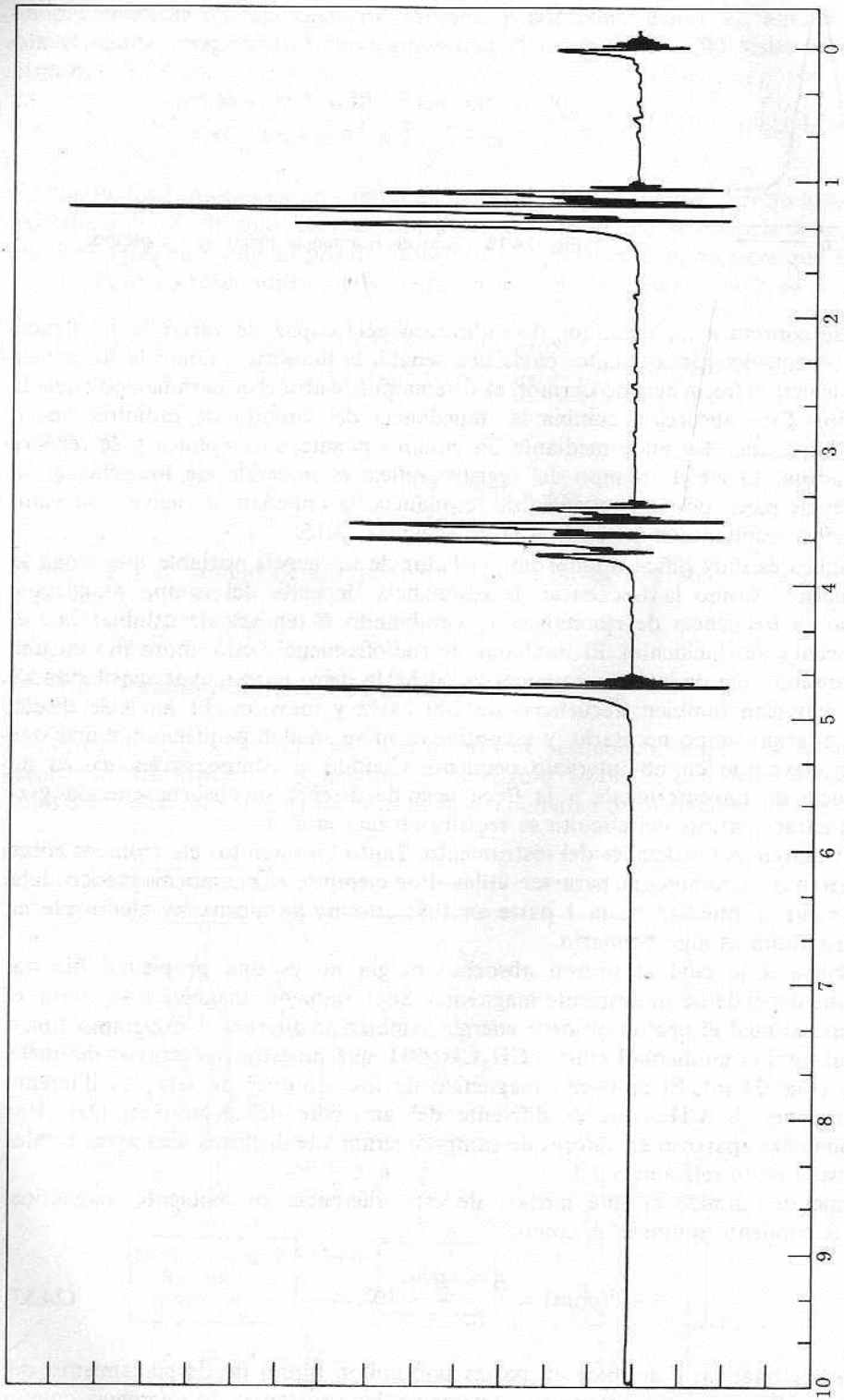


Fig. 24.16 Espectro RMN de alta resolución para el etanol. (Por cortesía de Carl Esche, Depto. de Química, Universidad de Maryland.)

lentes y hay doce, el TMS produce una sola resonancia muy clara e intensa. Es más, como los protones del TMS resuenan a un campo mayor que los protones de casi todos los demás compuestos, la mayoría de los corrimientos químicos son positivos (esto es, la resonancia se encuentra a campos menores que para TMS). Como el valor absoluto del campo es muy difícil de medir con precisión, en tanto que las diferencias son fácilmente medibles, es conveniente expresar δ como la razón de $\Delta B/B_r$ (multiplicada por 10^6 para evitar el manejo de números muy pequeños). El empleo de B_r o B en el denominador no tiene mayor importancia ya que ΔB es muy pequeño; para los protones, el intervalo de B es de unos 25 μT, que es equivalente a un intervalo de frecuencias de unos 1000 Hz.

En el caso del CH_3CH_2OH, los valores de δ mostrados en la figura 24.16 son:

protones del metilo	$\delta = 1{,}22$,
protones del metileno	$\delta = 3{,}70$,
protón del hidroxilo	$\delta = 4{,}80$.

En otro ejemplo, el espectro de CH_3CHO se muestra en la figura 24.17. En este caso, para los protones de metilo, $\delta = 2{,}20$, mientras que para el protón del —CHO, $\delta = 9{,}80$. Las áreas en los picos están en la relación 3:1.

Para alta resolución, encontramos que a menudo los picos están divididos en múltipletes (Fig. 24.18). Por ejemplo, en el caso del acetaldehído, los números cuánticos del espín posibles para los tres protones del metilo son $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{3}{2}$; estos estados de espín tienen pesos estadísticos de 1, 3, 3, 1. Estos cuatro estados del espín ejercen efectos diferentes sobre el protón del grupo —CHO. En consecuencia, con alta resolución, aparecen cuatro líneas en el extremo de campo bajo del espectro. Las orientaciones posibles del espín del protón del grupo aldehído son $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. Este protón ejerce dos efectos diferentes sobre los protones del metilo, dando como resultado el desdoblamiento de la resonancia del protón del metilo en dos líneas. Aun después de desdoblarse en este número de líneas, la relación de áreas totales sigue siendo 1:3 entre los picos de los protones del aldehído y los picos de los protones del metilo.

La técnica de RMN se emplea de forma rutinaria como una ayuda para establecer la estructura y las propiedades de varios compuestos. Debido a la relativa facilidad de interpretación, esta técnica proporciona buena cantidad de información a cambio de una pequeña cantidad de tiempo.

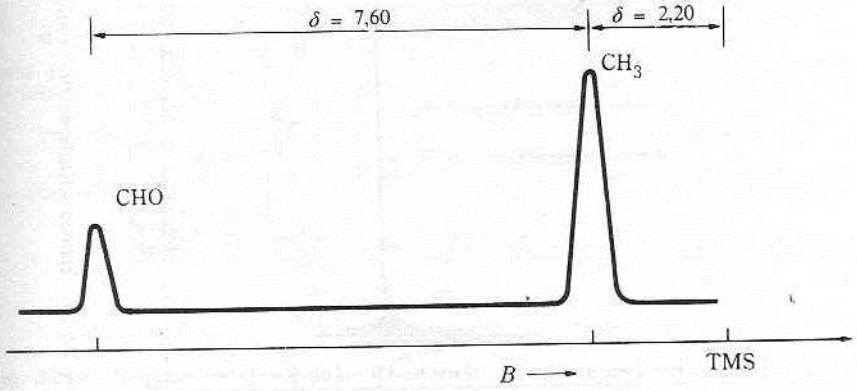


Fig. 24.17 Espectro RMN de baja resolución del acetaldehído.

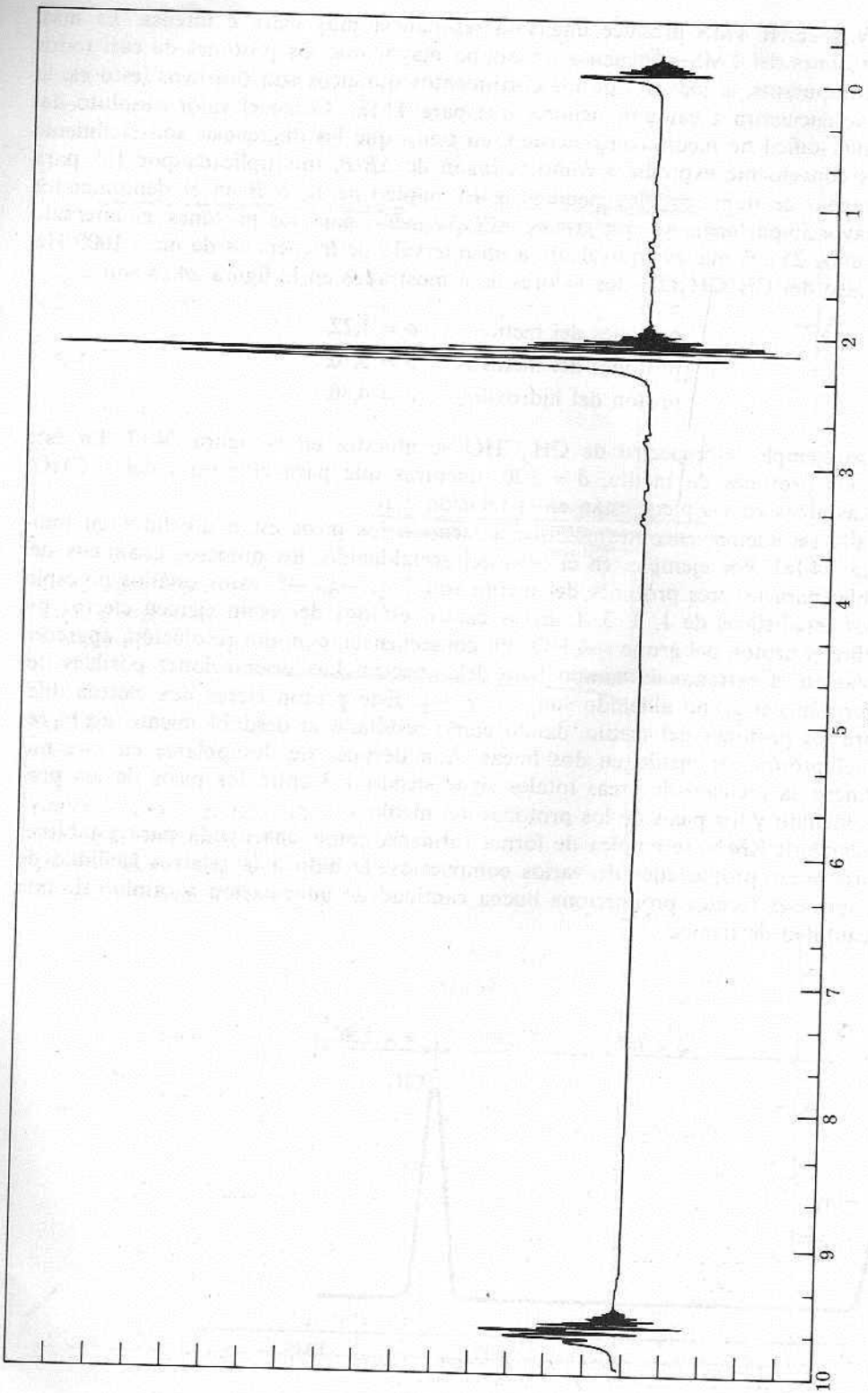


Fig. 24.18 Espectro RMN de alta resolución para acetaldehído. (Por cortesía de Carl Esche, Depto. de Química, Universidad de Maryland.)

24.12 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X

En el tubo corriente de rayos X (Fig. 24.19), un haz de electrones golpea un ánodo metálico, por ejemplo, de cobre o tungsteno. Conforme el electrón es detenido por la colisión con el blanco, parte de su energía puede emitirse como radiación. Si el electrón pierde toda su energía en una sola colisión, la frecuencia de la luz emitida está dada por

$$h\nu_m = E_{\text{cin}}, \tag{24.58}$$

donde E_{cin} es la energía cinética del electrón. La energía cinética del electrón se determina a partir de la diferencia de potencial eléctrico que se aplica sobre él al pasar del cátodo al ánodo:

$$E_{\text{cin}} = eV, \tag{24.59}$$

donde e es la carga electrónica y V es la diferencia de potencial aplicada a través del tubo.

Así, tenemos, $h\nu_m = eV$, o también

$$\nu_m = \frac{e}{h} V, \tag{24.60}$$

para la frecuencia máxima que será emitida. El espectro completo de frecuencias más bajas también aparecerá, emitido por los electrones que pierden sólo parte de su energía en la colisión. En la figura 24.20 se muestra el espectro continuo de rayos X como función de la longitud de onda. Obsérvese que la longitud de onda mínima, $\lambda_{\text{mín}}$, corresponde a la frecuencia máxima ν_m,

$$\lambda_{\text{mín}} = \frac{c}{\nu_m} = \frac{hc}{eV} = \frac{1239{,}8 \times 10^3 \text{ pm V}}{V}. \tag{24.61}$$

Superpuesto al espectro continuo hay un espectro de línea característico del elemento que constituye el blanco, siempre y cuando el potencial aplicado sea alto suficiente (Fig. 24.21). Supóngase que bombardeamos un metal con electrones que tienen energía suficiente para excitar el espectro de línea del blanco. Al chocar con un átomo del blanco,

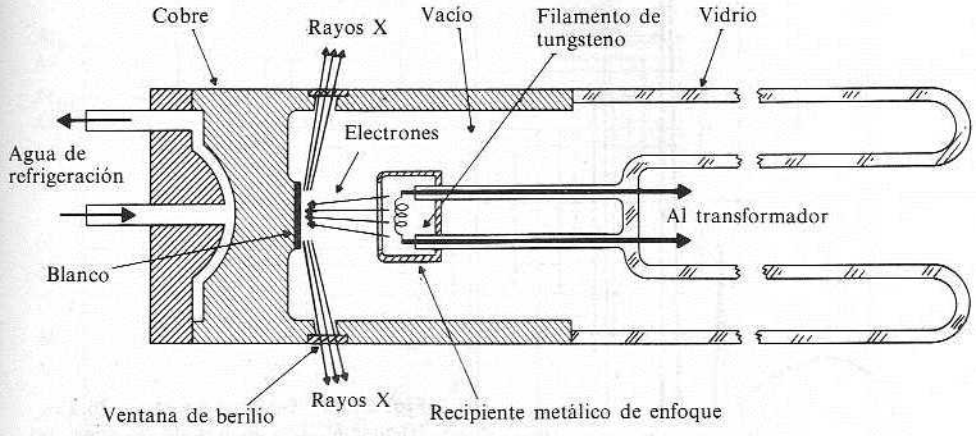


Fig. 24.19 Sección transversal de un filamento no sellado de un tubo de rayos X (esquema). (De B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1956.)

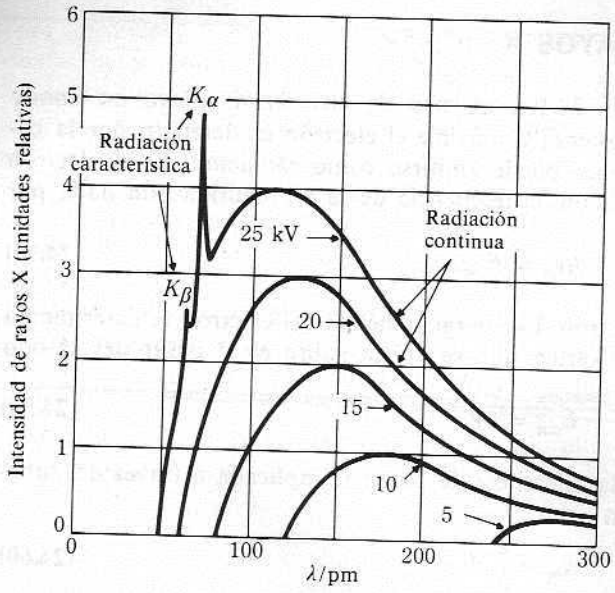


Fig. 24.20 Espectro de rayos X de molibdeno como función del voltaje aplicado (esquema). Los anchos de las líneas no están a escala. (De B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction.* Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1956.)

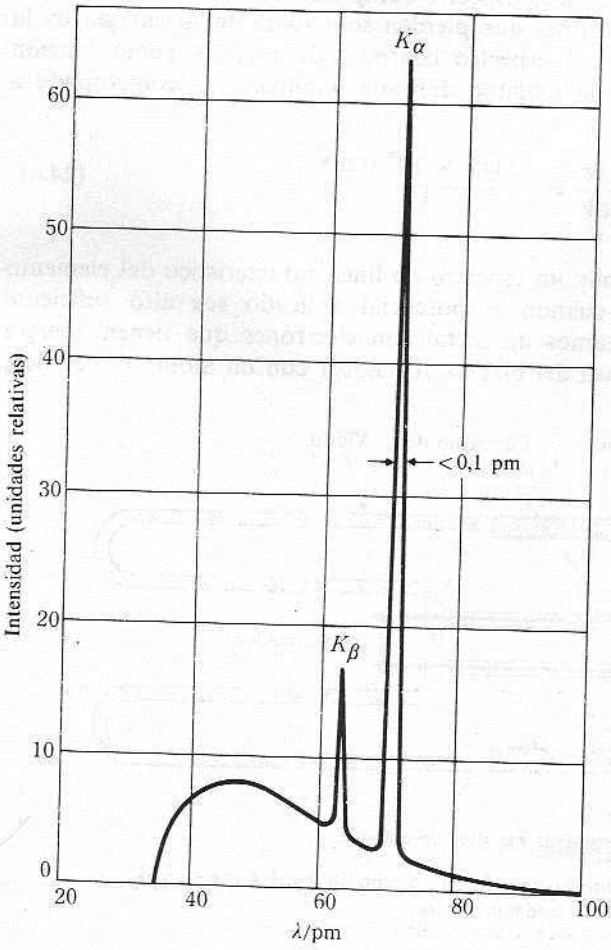


Fig. 24.21 Espectro de Mo a 35 kV (esquema). Los anchos de las líneas no están a escala. (De B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction.* Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1956.)

el electrón incidente tiene energía suficiente para arrancar un electrón de una capa muy interna del átomo; por ejemplo, la capa 1*s* (capa *K*). Ahora tenemos un ion en un estado de excitación muy alta con el nivel más bajo vacío y muchos niveles altos ocupados. A medida que los electrones se reacomodan en el átomo, se emiten varias líneas de rayos X. Supongamos que un electrón de la capa $L(n = 2)$ cae en la capa K; la frecuencia emitida se denomina línea K_α. De manera similar, si un electrón de la capa M $(n = 3)$ cae en la capa K, se emite la línea K_β. Como hay más de un nivel tanto en la capa L como en la capa M, habrá más de una línea K_α y más de una línea K_β.

Las líneas L se originan cuando electrones de las capas M, N, ... caen en la capa L. Las líneas M aparecen cuando caen electrones de los niveles N, O, ... en el nivel M. Debido a que nuestro interés principal está en el estado de mayor energía, el estado K, el sistema de niveles está invertido, en comparación con el sistema de los espectros ópticos, en los cuales nuestro interés principal era el estado fundamental.

La figura 24.22 muestra los niveles de energía adecuados para una emisión de rayos X. El nivel de energía más alto, el estado K, está constituido por el ion al que falta un

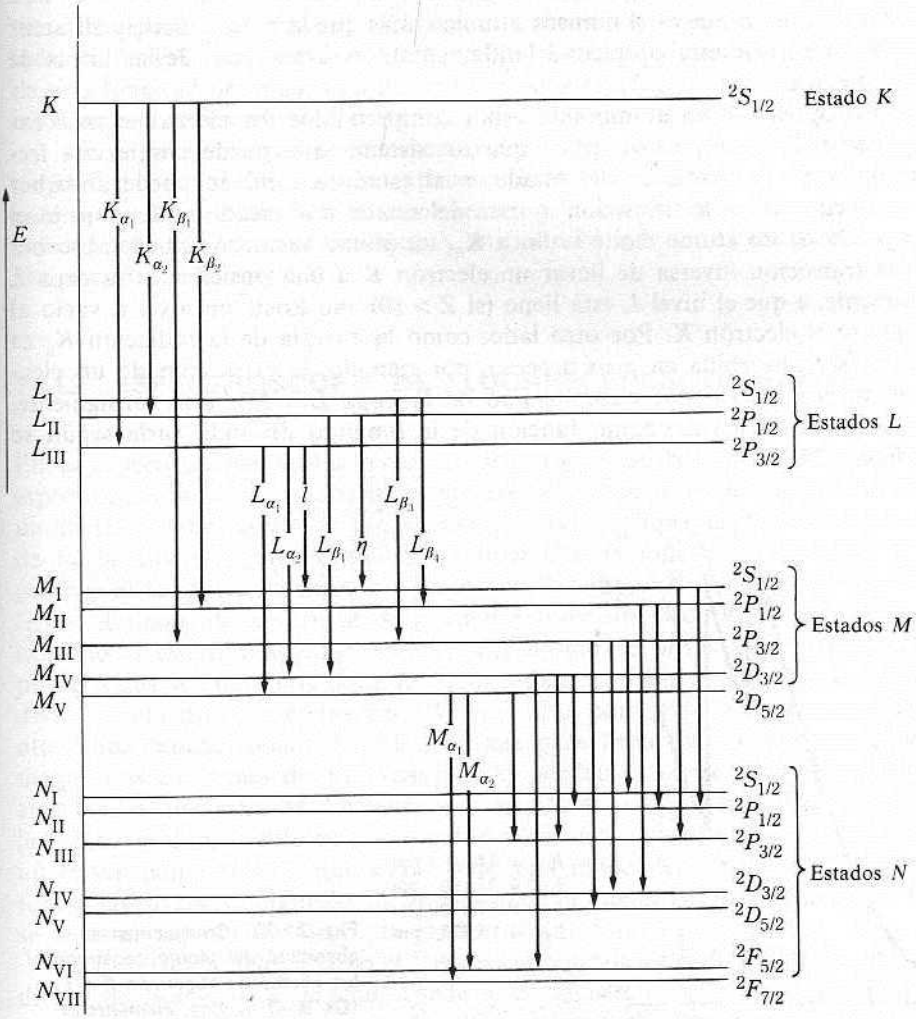


Fig. 24.22 Niveles de energía para la emisión de rayos X (esquema).

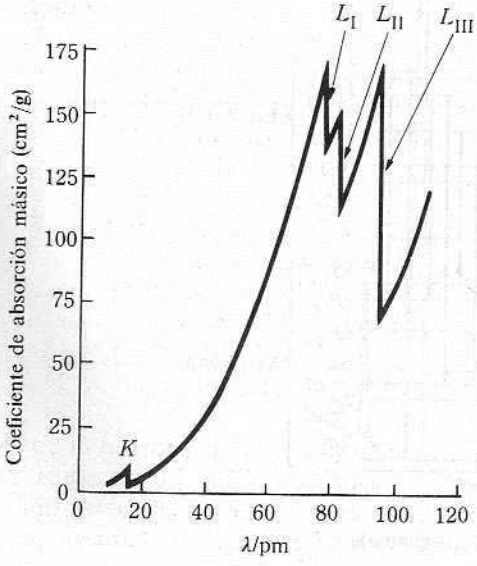
electrón K. Si cae un electrón del nivel L al nivel K, se emite un fotón de rayos X y el ion tiene ahora una energía menor y un hueco en el nivel L. Este estado se denomina estado L del sistema. Se emiten las líneas K_{α_1} y K_{α_2}, dependiendo del nivel L en que se encontraba el electrón. La notación es la misma que la notación de términos en los espectros ópticos, y las reglas de selección también son las mismas. Obsérvese que el doblete K_{α_1}, K_{α_2} es esencialmente el mismo que el doblete de la línea D del sodio en el espectro óptico.

El otro hecho notable es que el espectro de rayos X de un elemento es muy parecido al de cualquier otro. Las líneas K_α, por ejemplo, se originan en el mismo tipo de transición para todo los elementos; las frecuencias sólo están desplazadas; ésta es la ley de Moseley. Moseley hizo mediciones precisas de las longitudes de onda de las líneas K_α para una serie de elementos completa. Encontró que la raíz cuadrada de la frecuencia de un tipo de línea dado, K_α, por ejemplo, es una función lineal del número atómico del elemento. La ley de Moseley puede expresarse como

$$\sqrt{\nu} = 4{,}98 \times 10^7 (Z - 1)\ \mathrm{Hz}^{1/2}. \qquad \textbf{(24.62)}$$

La ley de Moseley demostró que es el número atómico, más que la masa atómica, el factor significativo para determinar esta propiedad fundamental, las frecuencias de las líneas de rayos X de los elementos.

En el espectro óptico de un átomo sólo están comprendidos los electrones más externos. Es característico del espectro óptico que un sistema que puede emitir una frecuencia determinada en la transición del estado m al estado n también puede absorber exactamente esa frecuencia en la transición inversa del estado n al estado m. Este no es el caso con los rayos X. Si un átomo emite la línea K_α, un átomo vecino no puede absorber la línea K_α en la transición inversa de llevar un electrón K a una posición en la capa L debido, sencillamente, a que el nivel L está lleno (si $Z > 10$). No existe un nivel L vacío al cual pueda mudarse el electrón K. Por otro lado, como la energía de la radiación K_α es tan grande, puede ser absorbida en otro proceso, por ejemplo, la extracción de un electrón ligado con menos fuerza (por ejemplo, uno de la capa L o M). Por consiguiente, el coeficiente de absorción másico como función de la longitud de onda varía según se muestra en la figura 24.23.



K = 14,0880 pm
L_I = 78,196 pm
L_{II} = 81,538 pm
L_{III} = 95,073 pm

Fig. 24.23 Coeficientes de absorción del plomo, mostrando los límites de absorción K y L. (De B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1956.)

Para las longitudes de onda más cortas, el fotón tiene energía suficiente para expulsar un electrón K. A medida que la longitud de onda se acerca al límite de absorción K, el coeficiente de absorción aumenta debido a que la probabilidad de expulsar un electrón es mayor cuanto más cerca esté la energía del fotón incidente de la energía requerida para expulsar el electrón. En longitudes de onda mayores que 14,088 pm, la energía del fotón es insuficiente para expulsar un electrón K y el coeficiente de absorción disminuye abruptamente. Desde el punto de vista del efecto fotoeléctrico, el fotón incidente se halla por debajo de la frecuencia umbral. Entre 14,088 pm y 78,196 pm, la absorción se debe principalmente a la salida de electrones procedentes de los niveles L, dejando a los iones en cualquiera de los estados L_{I}, L_{II} o L_{III}. A medida que la longitud de onda se acerca al límite de absorción L_{I}, el coeficiente de absorción aumenta debido a que la energía del fotón y la energía requerida para la expulsión de electrones L son muy parecidas. Tan pronto como la longitud de onda sobrepasa 78,196 pm, el coeficiente de absorción disminuye bruscamente; el fotón ya no tiene suficiente energía para expulsar al electrón y formar un estado L_{I}. Aunque disminuyó, la absorción sigue siendo bastante grande, ya que el fotón aún tiene energía suficiente para formar estados L_{II} y L_{III}. Por encima de 81,538 pm, tiene lugar una caída mayor debido a que ahora sólo contribuyen a la absorción el estado L_{III} y los cinco estados M. A 95,073 pm se produce otra caída grande; más allá de esta longitud de onda, sólo pueden formarse estados M. Los límites de absorción para estos cinco estados M están entre 321,7 y 495,5 pm, fuera de la escala de la figura 24.23.

La relativa sencillez de la espectroscopia de rayos X (en comparación con la complejidad de los espectros ópticos) hace de la espectroscopia de rayos X una herramienta analítica y de investigación de enorme importancia. Se describirán tres métodos: espectroscopia de fluorescencia de rayos X, microanálisis de sonda electrónica y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

24.13 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

En la espectroscopia de fluorescencia de rayos X, se baña a la muestra en un intenso espectro, continuo y característico, procedente de un tubo de rayos X con un blanco de un metal pesado, como el tungsteno. El tubo funciona al potencial más alto posible, de hasta 100 kV, para producir un intervalo de longitudes de onda lo más amplio posible. Si la radiación cae sobre un átomo, los rayos X de longitud de onda igual o inferior al límite de absorción K pueden extraer un electrón K del átomo. Después de extraído el electrón K, en el interior del átomo se produce una cascada. Supongamos primero que se emite una línea K como radiación fluorescente. Esto deja un hueco en un nivel L; cae entonces un electrón del tercer nivel para llenar este segundo hueco, emitiendo otra línea característica; otro electrón cae para llenar este tercer hueco, y así sucesivamente. Los electrones de las capas L y M pueden extraerse de manera similar, pudiendo emitirse las líneas L y M. La radiación emitida se pasa a un analizador capaz de separar la radiación fluorescente en sus longitudes de onda constituyentes. El analizador suele ser un cristal como el LiF, que sirve como una rejilla de difracción. El detector barre entonces las diversas longitudes de onda y mide la intensidad de cada una. En la figura 24.24 se muestra esquemáticamente un espectrómetro de rayos X.

La radiación detectada en el ángulo 2θ depende de la longitud de onda según la condición de Bragg, $n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$, donde n es un entero (véase Sec. 27.11). La distancia d es una distancia interplanar en el cristal; puede cambiarse empleando un cristal distinto o un conjunto de planos distinto en el mismo cristal. Conforme el cristal se desplaza por

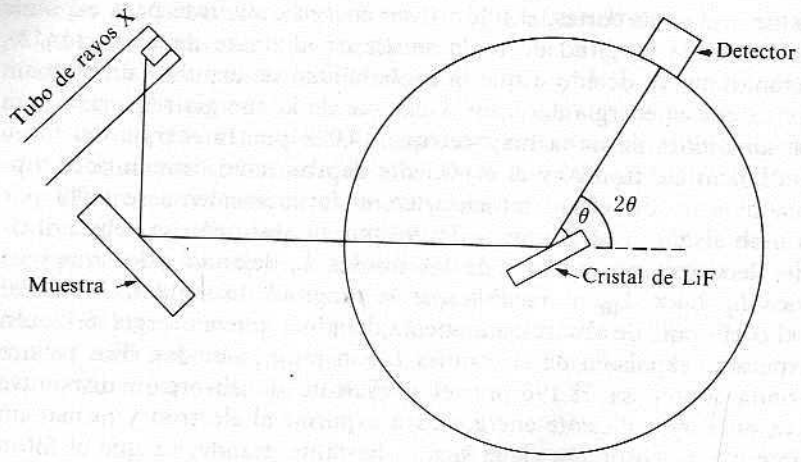


Fig. 24.24 Espectrómetro para la fluorescencia de rayos X.

el ángulo θ, el detector se sincroniza para desplazarse 2θ. Por tanto, cuando el cristal se desplaza 90°, se barre la región de longitudes de onda de 0 a $2d$.

Mediante las longitudes de onda pueden identificarse los elementos presentes, y las cantidades de cada elemento se determinan por las intensidades. El método está limitado, como todos los métodos de fluorescencia, por la baja intensidad de la radiación fluorescente; no obstante es fácil conseguir la detección de unas cuantas partes por millón de un elemento. (Para el análisis cuantitativo, es necesaria la comparación con sustancias estándar de composición conocida.) El método tiene las ventajas de ser muy rápido y de preservar la muestra.

24.14 MICROANALISIS DE RAYOS X DE SONDA ELECTRONICA

En esta técnica, un haz de electrones finamente enfocado incide sobre la muestra (Fig. 24.25). El ancho del haz es del orden de 1 μm. El haz de electrones tiene energía suficiente para excitar el espectro de rayos X de los distintos elementos presentes en la muestra. Analizando el espectro de rayos X emitido, se identifican los elementos. Esta determinación puede ser también cuantitativa. La técnica es de gran utilidad, pero tiene la desventaja de que la muestra debe estar dentro de la cámara de vacío del cañón de electrones. Se

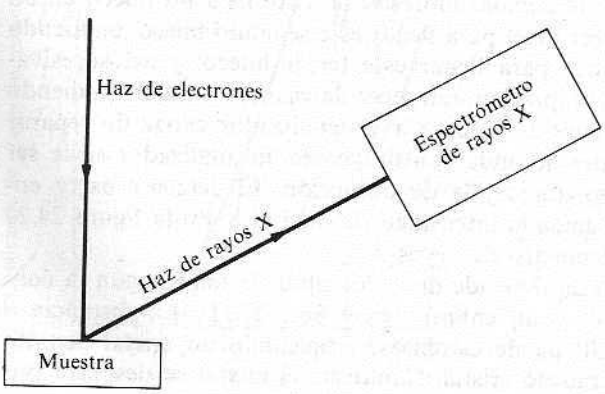


Fig. 24.25 Diagrama esquemático para la sonda electrónica.

monta a la muestra sobre un pletina ajustable de manera que el punto de incidencia sobre la muestra pueda ser ajustado con precisión (y reproducido, si es necesario). Moviendo la muestra y repitiendo el análisis, puede estudiarse cualquier variación en la composición con la posición.

En la sonda microscópica del tipo de barrido, el haz de electrones puede barrer un área de unos 100 μm por 100 μm. La variación de intensidad en la imagen de la pantalla dependerá de la variación en concentración de un elemento determinado (a) si el detector está fijo en la línea de rayos X característica de un elemento durante el barrido y (b) si la intensidad de la señal de un osciloscopio sincronizado con el barrido del haz electrónico se modula con la señal recibida por el detector. En realidad puede obtenerse una imagen de la distribución de ese elemento en el área que se está barriendo. Repitiendo el experimento mientras el detector está fijo en la línea K_α de un segundo elemento, podemos obtener la distribución de éste, y así sucesivamente. La figura 24.26 representa una serie de imágenes obtenidas del barrido de una muestra de mineral de diferentes elementos. La inhomogeneidad de la superficie se manifiesta intensamente en esta técnica.

24.15 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X

En la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X empleamos un haz incidente de rayos X monocromáticos para irradiar la muestra. El fotón incidente expulsa un electrón del átomo y le imprime energía cinética. La energía requerida para extraer el electrón, E_E, más la energía cinética del electrón, E_C, debe ser igual a $h\nu$, que es la energía suministrada por el fotón. Por tanto,

$$h\nu = E_E + E_C. \tag{24.63}$$

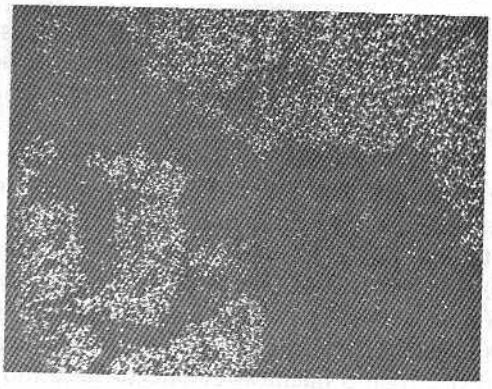
Esta es la ecuación para el efecto fotoeléctrico (véase Sec. 19.9). La frecuencia del fotón incidente se conoce con gran precisión. (Suele utilizarse la radiación Mg $K_{\alpha_1\alpha_2}$, con $E =$ $= 1253{,}6$ eV o Al $K_{\alpha_1\alpha_2}$, con $E = 1486{,}6$ eV.) Medimos la energía cinética y, a partir de esa información, obtenemos directamente el valor de E_E, la energía de enlace del electrón. Como el electrón expulsado puede proceder de cualquier nivel de energía del átomo o la molécula, la medición proporciona las energías de enlace de todos los niveles ocupados del sistema (siempre y cuando la energía del fotón incidente sea suficientemente alta). Esta información es característica de los elementos presentes y permite su identificación; cuando se utiliza de este modo, la técnica se denomina, ELAQ, acrónimo de *espectroscopia electrónica para análisis químico.*

La figura 24.27 muestra un diagrama esquemático del aparato. Los electrones emitidos por la muestra en ángulo recto con el haz de rayos X se reúnen y enfocan sobre la entrada de un analizador de energía cinética. Podemos ajustar el campo eléctrico entre los dos electrodos hemisféricos concéntricos de manera que el analizador de energía cinética seleccione los electrones de una energía determinada, los enfoque sobre la rendija de salida y los envíe al detector. El registro del detector presenta el número de electrones emitidos como una función de su energía cinética en un dispositivo apropiado de registro. El espectro obtenido muestra los niveles de energía del átomo o la molécula en estudio.

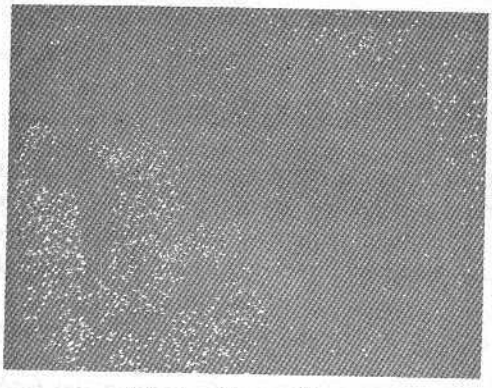
Las energías de enlace para el electrón 1*s* en los elementos de la primera fila son:

Elemento	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na
E_c/eV	55	111	188	284	399	532	686	867	1072

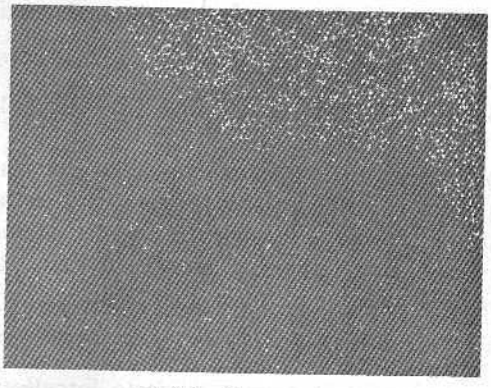
(a) Fotografía de la superficie



(b) Barrido para azufre



(c) Barrido para hierro



(d) Barrido para cinc

(e) Barrido para silicio

Fig. 24.26 Fotografías e imágenes de barrido de un haz de electrones para un mineral de azufre, que tiene un cristal de esfalerita (ZnS) en el extremo superior derecho, un cristal de pirita (FeS_2) en el extremo inferior izquierdo, y una cuña de cuarzo (SiO_2) que va diagonalmente de izquierda a derecha. El barrido para azufre (b) muestra una concentración mayor (mayor densidad de puntos) en el extremo inferior izquierdo y menor concentración en el extremo superior derecho. Los barridos para hierro, cinc y silicio (c), (d) y (e) muestran ZnS en el extremo superior derecho, FeS_2 en el extremo inferior izquierdo y SiO_2, sobre todo, en el extremo inferior derecho. (Por cortesía de M. E. Taylor y M. C. Carney, Electron Microscope Central Facility, Institute for Physical Science and Technology, Universidad de Maryland, College Park.)

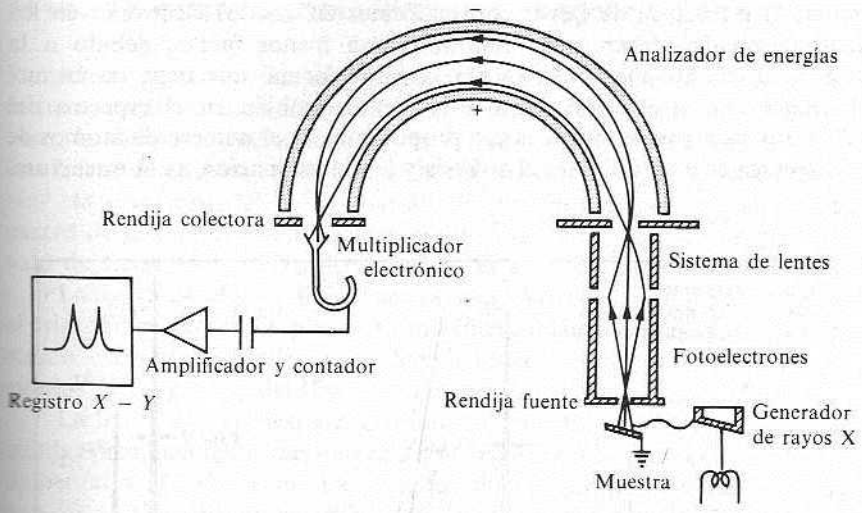


Fig. 24.27 Diagrama esquemático ilustrativo del diseño básico de un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X, que emplea un sistema retardador de lentes y un analizador electrostático hemisférico. (De P. M. A. Sherwood, en *Spectroscopy,* vol. 3, B. P. Straughan y S. Walker, eds. Chapman and Hall, Ltd., Londres, 1976.)

La diferencia de valores entre dos elementos vecinos va de 56 a 205 eV. Se deduce que podemos distinguir fácilmente un elemento de otro mediante esta técnica. Las energías de enlace dependen poco del ambiente químico. Sin embargo, esta variación suele ser menor que 10 eV y, en consecuencia, no impide la identificación de los elementos.

La figura 24.28 muestra el corrimiento químico para los electrones 1*s* del átomo de carbono en el trifluoroacetato de etilo. El área en cada pico es la misma; el corrimiento indica que cada átomo de carbono tiene un corrimiento químico distinto, como cabe esperar de la estructura de la molécula.

En la figura 24.28 se ve también una parte del espectro del NaN_3. La energía de enlace de unos 400 eV permite identificar los picos como pertenecientes a átomos de hidrógeno. La apariencia de los dos picos indica que hay dos tipos de átomos de nitrógeno en el ion azida, $N^- = N^+ = N^-$, con energías de enlace ligeramente distintas. Las áreas en los picos están en la relación 2:1 lo que indica que hay dos átomos donde el electrón 1*s* tiene una energía de enlace menor y un átomo con un electrón 1*s* de enlace

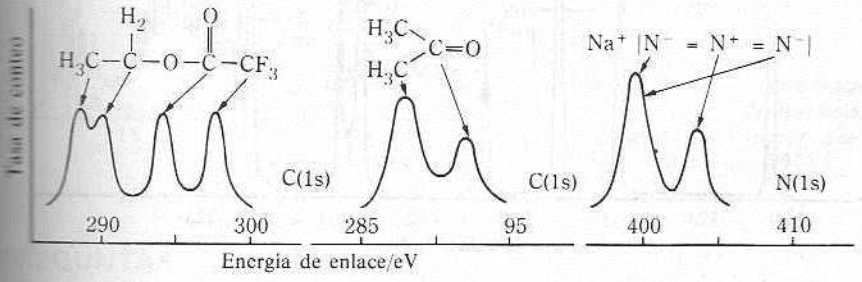


Fig. 24.28 Espectros de los electrones del núcleo (1*s*) del C en trifluoroacetato de etilo, acetona y los electrones (1*s*) del N en azida de sodio. (De W. C. Price, en *Advances in Atomic and Molecular Physics,* vol. 10. Academic Press, Nueva York, 1974.)

más fuerte. Al observar la estructura de Lewis convendremos en que los electrones en los átomos de nitrógeno terminales deben estar enlazados con menos fuerza, debido a la carga negativa. En general, cuanto más positiva sea la carga formal que tiene un átomo, más fuerte será su enlace con el electrón. Esto es evidente también en el espectro del $CF_3COOCH_2CH_3$. Como las áreas de los picos son proporcionales al número de átomos de un ambiente dado, la técnica es muy útil para el análisis y la determinación de la estructura.

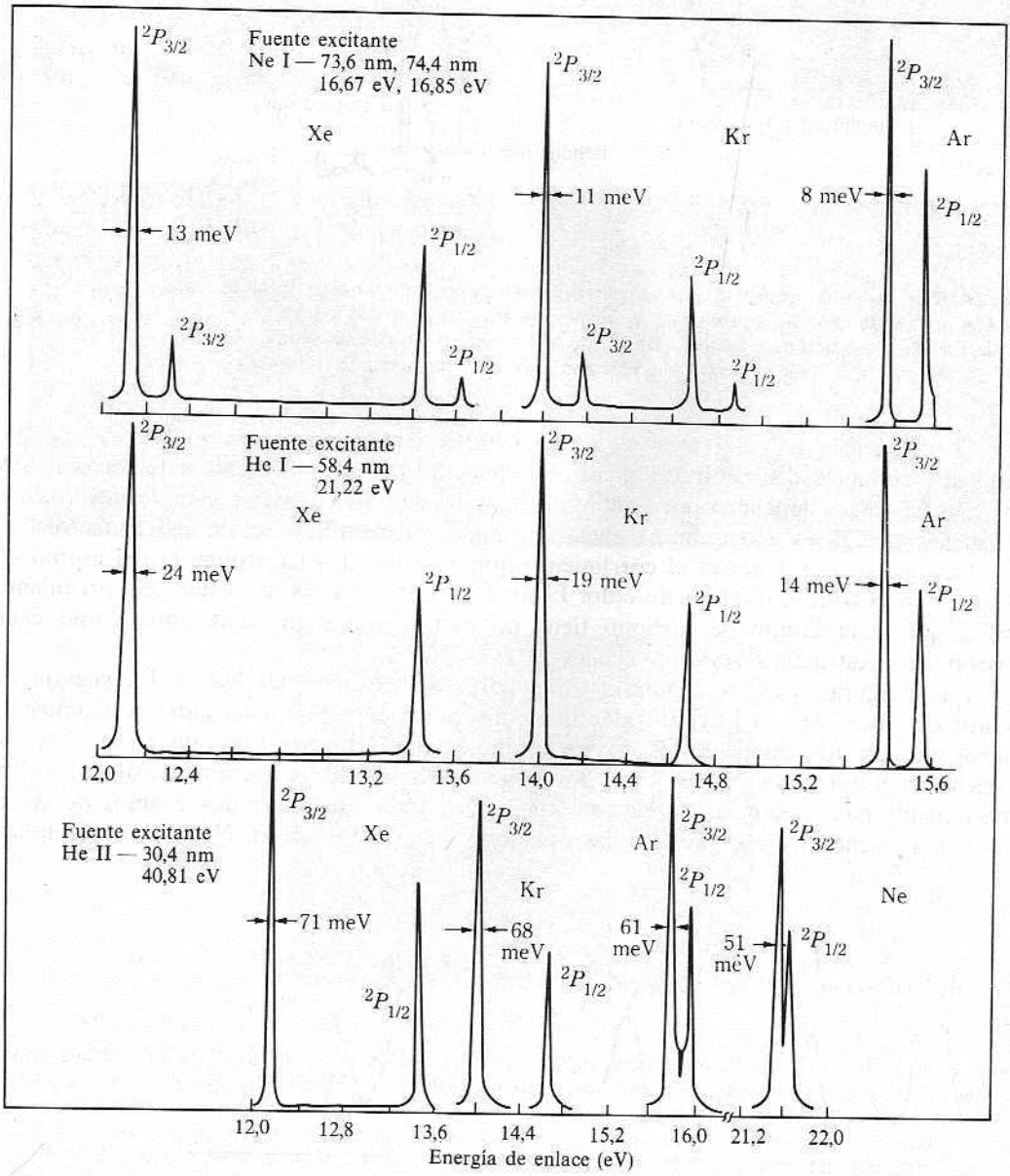


Fig. 24.29 Las líneas $^2P_{3/2}$ y $^2P_{1/2}$ de los gases raros producidas por radiación de resonancia Ne I, He I y He II. (De J. W. Rabelais; T. P. Debies; J. L. Berkosky; J. J. Huang, y F. O. Ellison, *J. Chem. Phys.* **61**: 516, 1974.)

24.16 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA ULTRAVIOLETA

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta implica el mismo principio y el mismo tipo de mediciones que la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, pero, en este caso, la radiación incidente está en la región ultravioleta en vez de en la de rayos X. Las líneas de excitación suelen ser la del helio $^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$ a 58,433 nm; o el ion de helio, He^+, la transición $^2P \rightarrow {}^2S_{1/2}$ en 30,378 nm. El espectro que se obtiene es similar al espectro de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, pero es más detallado en el intervalo de bajas energías, es decir, en los estados de energía de los electrones de valencia.

La figura 24.29 (pág. 654) muestra el espectro de algunos átomos simples como el argón, el criptón y el xenón. Empleamos estas líneas relativamente acusadas para calibrar el instrumento, éstas corresponden a las diferencias de energía entre el estado $^1S_0$ del átomo y los estados $^2P_{3/2}$ y $^2P_{1/2}$ del ion.

La figura 24.30 muestra el espectro fotoelectrónico del agua. Obsérvese que existen tres bandas prominentes, cuyas energías son las necesarias para excitar al agua de su estado fundamental a H_2O^+ en sus tres estados más bajos; estos estados moleculares se denominan $^2B_1$, $^2A_1$ y $^2B_2$, en correspondencia con las especies de simetría de la función de onda molecular. (Véase Sec. 23.16.1.) La estructura fina se debe al gran número de niveles vibracionales en cada estado; en consecuencia, existe gran número de estados con energías ligeramente distintas.

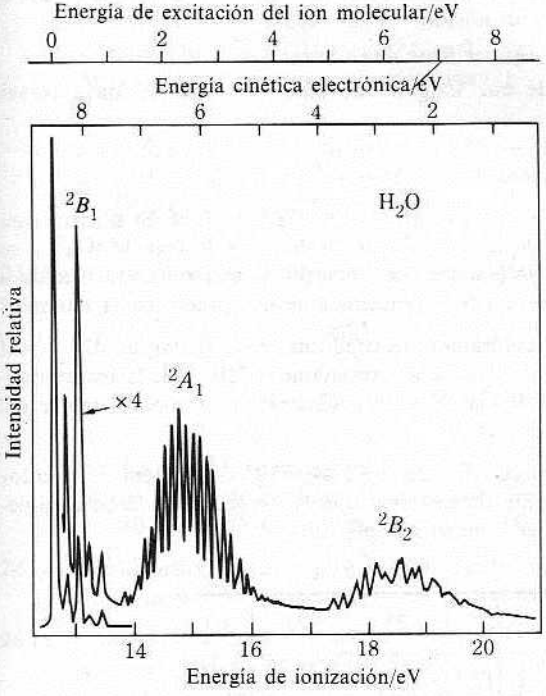


Fig. 24.30 El espectro fotoelectrónico He I del agua. (De J. W. Rabelais, *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*. Wiley, Nueva York, 1977.)

PREGUNTAS

24.1 Estímese la temperatura necesaria para que exista una probabilidad detectable (por ejemplo, 10%) de absorción de luz por el estado 2*s* en un conjunto de átomos de hidrógeno.

24.2 ¿Cómo «acopla» el principio de Pauli los momentos angulares de espín electrónico?

24.3 Los electrones repulsivos tienden a ocupar orbitales diferentes (cuando es posible) para aumentar su separación promedio. Ilústrese este hecho para los electrones $2p$ de carbono. Hágase una sugerencia de cómo la repulsión de Coulomb entre electrones «acopla» sus momentos angulares orbitales.

24.4 ¿Cómo se aplican las reglas de Hund a los electrones $2p$ del átomo de carbono?

24.5 ¿Cuáles son las transiciones permitidas a partir de los estados fundamentales de a) un átomo de berilio y b) un átomo de boro?

24.6 Dibújense las orientaciones permitidas del vector momento angular orbital electrónico para los estados $2p$ del átomo de hidrógeno en un campo magnético (ignórese el espín). Identifíquense las orientaciones de alta y baja energía.

24.7 Dibújese un diagrama de niveles de energía e indíquense las diferencias de energía para los niveles $1s$ y $2p$ en el átomo de hidrógeno en un campo magnético, incluyendo el espín.

24.8 ¿Por qué los protones diferentes de una molécula pueden tener ambientes magnéticos distintos? (Ténganse en cuenta los imanes interactuantes.)

24.9 ¿Por qué las frecuencias de las líneas de rayos X de los elementos están correlacionadas con el número atómico en lugar de con la masa atómica?

PROBLEMAS

24.1 A 440 nm, un filtro de vidrio de 2 mm de espesor tiene una transmitancia de 0,810.

a) ¿Qué porcentaje de la luz incidente de esa longitud de onda será transmitida a través de un filtro de 8 mm de espesor?
b) ¿Cuál es el coeficiente de absorción?
c) ¿Cuál es la absorbancia del filtro de 2 mm?

24.2 A 540 nm, el coeficiente de absorción molar del ion MnO_4^- es 202,5 m^2/mol. Si se disuelven 20,000 g de una aleación, el manganeso de la solución se oxida para formar MnO_4^-, y se diluye la solución resultante en un matraz volumétrico de 500,0 ml, la transmitancia medida a 540 nm es 0,325 en una celda de 1,00 cm. ¿Cuál es el porcentaje de manganeso en la muestra?

24.3 Supóngase que se disuelven 0,100 g de un colorante que tiene una masa molar de 425 g/mol en 100 ml de alcohol. Si se diluye 1,00 ml de la solución resultante a 250,0 ml, la transmitancia medida en una celda de 1,00 cm es 0,550. Calcúlese el coeficiente de absorción molar del colorante para la longitud de onda empleada.

24.4 Cierto colorante tiene un coeficiente de absorción molar de $2{,}44 \times 10^4$ l $mol^{-1}cm^{-1}$. El colorante es un ácido monoprótico débil y puede demostrarse que la absorción se debe completamente al anión. La transmitancia para varios valores de pH es:

pH	3,01	3,64	4,12	5,23	5,79	6,17
T	0,976	0,912	0,812	0,613	0,586	0,580

Calcúlese el pK del colorante.

24.5 Si el coeficiente de absorción molar de una solución es 475 m^2/mol, ¿qué espesor debe tener una capa de esta solución para reducir la intensidad del haz transmitido a un 20% de su valor inicial? La concentración es 0,126 mol/dm^3.

24.6 El diámetro de una botella que contiene una solución de $KMnO_4$ es 15 cm. ¿Cuál debe ser la concentración de la sal para que el 75 % de la luz a 540 nm pase a través de la botella? El coeficiente de absorción molar del MnO_4^- es 202,5 m^2/mol a 540 nm.

24.7 La transmitancia dèl complejo de paladio de la forma tio de la cetona de Michler, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CS$, a 520 nm es 0,380 para $c = 2{,}0 \times 10^{-6}$ mol/l y 0,617 para $1{,}0 \times 10^{-6}$ mol/l en una celda de 1,00 cm. Calcúlese el coeficiente de absorción molar.

24.8 Encuentre los valores posibles de L, S y J, y escríbanse los símbolos de término apropiados para cada una de las configuraciones electrónicas s^2, sp, sd, pd, d^2: a) si los electrones tienen números cuánticos principales distintos, b) si los electrones tienen el mismo número cuántico principal.

24.9 ¿Cuáles de las siguientes transiciones están permitidas en un átomo?

a) $^3P \leftrightarrow {}^1D$
b) $^3P \leftrightarrow {}^3S$
c) $^1P \leftrightarrow {}^1D$
d) $^2F \leftrightarrow {}^1S$
e) $^2F \leftrightarrow {}^2G$
f) $^3S \leftrightarrow {}^1S$
g) $^3S \leftrightarrow {}^1P$
h) $^4F \leftrightarrow {}^2D$
i) $^2F \leftrightarrow {}^2P$
j) $^3P \leftrightarrow {}^3D$

24.10 Considérese un átomo con dos electrones en la configuración $2p^2$. ¿Cuáles son los valores posibles de la componente z del momento magnético del átomo correspondientes a cada uno de los términos desarrollados en la sección 24.9?

24.11 Repítase el problema 24.10, pero con dos electrones p no equivalentes.

24.12 Para las transiciones indicadas a continuación, ¿cuántas líneas aparecerán en el efecto Zeeman y cuáles son las frecuencias en función de ν_0 y de la frecuencia de Larmor? (Las reglas de selección son: $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta M_J = 0, \pm 1$; excepto que cuando $\Delta J = 0$, la combinación de $M_J = 0$ con $M_J = 0$ no está permitida.)

a) $^3S_1 \leftrightarrow {}^3P_2$; $^3S_1 \leftrightarrow {}^3P_1$; $^3S_1 \leftrightarrow {}^3P_0$.
b) $^3P_2 \leftrightarrow {}^3D_3$; $^3P_2 \leftrightarrow {}^3D_2$; $^3P_2 \leftrightarrow {}^3D_1$; $^3P_1 \leftrightarrow {}^3D_2$; $^3P_1 \leftrightarrow {}^3D_1$; $^3P_0 \leftrightarrow {}^3D_1$.
c) $^2P_{3/2} \leftrightarrow {}^2D_{5/2}$; $^2P_{3/2} \leftrightarrow {}^2D_{3/2}$.

24.13 a) En un campo magnético de 1 tesla, ¿cuáles son las frecuencias resonantes para los núcleos:

Núcleo	^{11}B	^{13}C	^{19}F	^{31}P
μ/μ_N	2,6880	0,70216	2,6273	1,1305
I	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

La regla de selección es $\Delta M_I = \pm 1$.

b) ¿A qué valor del campo magnético resonarán los núcleos de a) en un instrumento de 60 MHz? ¿Y en un instrumento de 100 MHz?

24.14 Cierto instrumento emplea un imán permanente con B = 0,1750 tesla. ¿Cuál es la frecuencia de resonancia de un protón en ese instrumento?

24.15 Constrúyanse las funciones de espín nuclear para un sistema de tres protones (por ejemplo, un grupo CH_3) y muéstrese que los pesos estadísticos de los cuatro estados, $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{3}{2}$ son 1, 3, 3, 1, respectivamente. Obsérvese que si α y β simbolizan $M_I = +\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, respectivamente, las funciones de espín para los tres protones son productos como $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$, $\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$, etcétera.

24.16 Un electrón de 30 kV golpea un blanco. ¿Cuál es la longitud de onda de rayos X más corta que puede emitirse?

24.17 En la tabla se dan las longitudes de onda de la línea K_{α_1} para varios elementos. Grafíquese

$\sqrt{\nu}$ en función de Z. Determínese la pendiente y el valor de la ordenada en el origen para el eje horizontal (Ley de Moseley).

Elemento	S	Cl	K	Ca	Sc
λ/pm	537,21	472,77	374,12	335,85	303,11
Elemento	Ti	V	Cr	Mn	Fe
λ/pm	274,84	250,34	228,96	210,17	193,60

24.18 La absorción de rayos X está regida por la expresión $I/I_0 = e^{-\mu x}$, donde I_0 es la intensidad incidente en una placa de espesor x, I es la intensidad transmitida, y μ, el coeficiente de absorción. El coeficiente de absorción másico se define por μ/ρ, donde ρ es la densidad. Compárense las transmitancias de placas de 1,0 cm de cada uno de los siguientes elementos. El coeficiente de absorción másico es para radiación de $\lambda = 20$ pm.

Elemento	C	Mg	Fe	Cu	Pt	Pb
$(\mu/\rho)/(\text{cm}^2/\text{g})$	0,175	0,250	1,10	1,55	4,25	4,90
$\rho/(\text{g/cm}^3)$	2,25	1,74	7,86	8,92	21,45	11,3

24.19 Empleando los datos del problema 24.18, ¿qué espesor de Pb, Fe y C se requiere para reducir la intensidad de radiación de 20 pm por debajo del 1 % de la intensidad incidente?

24.20 La línea K_{α_1} del tungsteno está a 208,99 pm. ¿Cuál es el voltaje mínimo que debe aplicarse a un tubo de rayos X si el blanco de tungsteno ha de emitir la línea K_{α_1}?

24.21 Se irradió oxígeno con rayos X Mg $K_{\alpha_1\alpha_2}$ de una energía de 1253,6 eV. Para fotoelectrones con energía cinética de 710,5 eV aparece un pico. ¿Cuál es la energía de enlace de este electrón en la molécula de O_2?

24.22 Si se irradia agua con radiación He I de una energía de 21,22 eV, se emiten electrones con energías cinéticas de 3,0, 6,4 y 8,6 eV. [*Nota:* éstos son valores aproximados del centro de las bandas; compárese con la Fig. 24.30.] Calcúlese las energías de enlace de estos electrones.

25

Espectroscopia molecular

25.1 MOVIMIENTOS NUCLEARES: ROTACION Y VIBRACION

A partir del espectro de una molécula puede obtenerse información experimental respecto a su geometría (longitudes de enlace) y los estados energéticos de los cuales obtenemos finalmente las fuerzas de enlace. El espectro molecular depende de las características de los movimientos nuclear y electrónico. Apoyándonos en la aproximación de Born-Oppenheimer, analizamos en la sección 23.1 el movimiento electrónico que origina el enlace entre los átomos como un problema distinto del de los movimientos nucleares. Iniciamos el análisis de la espectroscopia con un breve repaso a la descripción de los movimientos nucleares.

Los movimientos de los núcleos son de tres clases: movimiento traslacional de la molécula como un todo (que no nos interesa), rotación de la molécula y vibraciones de los núcleos dentro de la molécula. Estos tres movimientos son, en gran medida, independientes y los analizaremos por separado.

Una molécula compuesta de N átomos tiene $3N$ coordenadas nucleares y $3N$ momentos nucleares; por consiguiente, existen $3N$ modos independientes de movimiento o $3N$ *grados de libertad*. Al descartar las tres coordenadas y los tres momentos de traslación de toda la molécula, quedan $3N - 3$ grados de libertad. Si la molécula es lineal y el eje de la molécula es el eje z, entonces son posibles dos modos independientes de rotación sobre los ejes x e y. Para moléculas lineales, el número de coordenadas y momentos que queda para describir las vibraciones es $3N - 3 - 2 = 3N - 5$. Las moléculas no lineales tienen tres modos independientes de rotación sobre tres ejes mutuamente perpendiculares, por lo cual el número de coordenadas y momentos que quedan para describir las vibraciones es $3N - 3 - 3 = 3N - 6$. El número de modos de cada tipo de movimiento se ilustra en la tabla 25.1.

Tabla 25.1

Molécula	Lineal	No lineal
Número total de grados de libertad	$3N$	$3N$
Número de grados de libertad traslacional	3	3
Número de grados de libertad rotacional	2	3
Número de grados de libertad vibracional	$3N - 5$	$3N - 6$

Además de las reglas de selección impuestas a la variación de los números cuánticos, la presencia o ausencia de momentos dipolares en las moléculas también impone restricciones a la producción de líneas y bandas en el espectro. Si la transición entre un estado vibracional o rotacional a otro produce absorción o emisión de radiación, la vibración o rotación debe estar acompañada por una oscilación en la magnitud del *momento dipolar* de la molécula.

Un dipolo eléctrico consta de una carga positiva y una negativa, $+q$ y $-q$, separadas por una distancia r:

$$\overset{\longleftarrow r \longrightarrow}{+q \quad -q}.$$

El momento dipolar μ se define por

$$\mu = qr,$$

y es una cantidad vectorial; la dirección está indicada por una flecha desde la carga negativa a la positiva. Si los centros de las cargas negativa y positiva en una molécula no coinciden, las moléculas tienen momentos permanentes dipolares.

Las moléculas diatómicas simétricas (homonucleares) como H_2, O_2, N_2, no tienen momentos dipolares permanentes, ya que no es posible una asimetría en la distribución de carga eléctrica. La vibración simétrica no altera el momento dipolar; estas moléculas, en consecuencia, no emiten ni absorben en el infrarrojo; se dice que la vibración está *prohibida* en el infrarrojo.

En una molécula heteronuclear como HCl, los centros de las cargas positiva y negativa no coinciden, y la molécula tiene un momento dipolar permanente. Cuando vibra esta molécula, varía el desplazamiento de los centros de carga y la magnitud del momento dipolar. La banda de vibración-rotación correspondiente aparece en el infrarrojo. La rotación de la molécula de HCl producirá una oscilación de la componente del momento angular sobre un eje específico; de ahí que el HCl tenga un espectro rotacional puro en el infrarrojo lejano.

25.2 ROTACIONES

Por simplicidad, en un principio restringiremos la discusión a las moléculas diatómicas. Se fija el origen de coordenadas en el centro de masa de la molécula; si los núcleos se encuentran sobre el eje z, entonces los dos modos de movimiento independientes son la rotación sobre los ejes x e y. Para cualquier modo, el momento de inercia es

$$I = \sum_i m_i r_i^2, \tag{25.1}$$

donde m_i es la masa del átomo i-ésimo y r_i es la distancia perpendicular al eje de rotación. La solución de la ecuación de Schrödinger para este movimiento muestra que el momento angular M está cuantizado según la relación

$$M^2 = J(J+1)\hbar^2, \qquad J = 0, 1, 2, \ldots, \tag{25.2}$$

donde J, el número cuántico rotacional, puede tener cualquier valor entero positivo o cero. La energía rotacional es

$$E_J = \frac{M^2}{2I} = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}. \tag{25.3}$$

25.3 ESPECTRO ROTACIONAL

Si una molécula cambia de un estado rotacional a otro, la diferencia de energía entre los dos estados se compone de la emisión o absorción de un cuanto de radiación. Para transiciones entre estados rotacionales en moléculas lineales, la regla de selección exige que $\Delta J = \pm 1$. La diferencia de energía entre estos estados vecinos es

$$E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{2I}[(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{\hbar^2}{I}(J+1).$$

La frecuenia ν_J asociada a esta transición está determinada por $h\nu_J = E_{J+1} - E_J$; como $\hbar = h/2\pi$, obtenemos

$$\nu_J = \frac{h}{4\pi^2 I}(J+1). \tag{25.4}$$

Es costumbre reemplazar la frecuencia, ν, por el número de onda† equivalente para la onda luminosa, $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$. Utilizando esta relación en la ecuación (25.4), para el número de onda obtenemos

$$\tilde{\nu}_J = \frac{h}{4\pi^2 cI}(J+1) = 2B(J+1), \tag{25.5}$$

donde $B = h/8\pi^2 cI$ es la constante rotacional para la molécula particular. La frecuencia rotacional fundamental emitida en la transición de $J = 1$ a $J = 0$ es $2B$. Para cada valor de J hay una línea de frecuencia $\tilde{\nu}_J$ en el espectro rotacional. Estas líneas se encuentran en las regiones del espectro correspondientes al infrarrojo lejano y las microondas.

El espaciamiento entre las líneas es $\tilde{\nu}_{J+1} - \tilde{\nu}_J = 2B$. Por consiguiente, a partir del espaciamiento medido entre las líneas rotacionales puede determinarse el momento de inercia de la molécula. Para una molécula diatómica, el valor de la distancia interatómica puede calcularse inmediatamente a partir del valor del momento de inercia.

Como la molécula real no es un rotor rígido, es necesario tener en cuenta el efecto de la rotación y la vibración sobre el momento de inercia. Los niveles de energía rotacionales se aproximan por la expresión

$$E_J = hcBJ(J+1) - hcD[J(J+1)]^2. \tag{25.6}$$

El segundo término da razón del aumento del momento de inercia para energías rotacionales altas debido al alargamiento centrífugo. La constante D está relacionada con la frecuencia vibracional, $\tilde{\nu}_0$, mediante $D = 4B^3/\tilde{\nu}_0^2$. Si la frecuencia vibracional es alta, los átomos están ligados rígidamente, D es pequeña y la rotación no cambia en gran medida el momento de inercia.

La frecuencia de la línea es $\tilde{\nu}_J = (E_{J+1} - E_J)/hc$; por tanto,

$$\tilde{\nu}_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3. \tag{25.7}$$

† El número de onda $\tilde{\nu}$ suele denominarse «frecuencia». Por ejemplo, «el dióxido de carbono tiene una frecuencia característica de 667 cm^{-1}». Cuando se emplea la palabra «frecuencia», puede referirse a ν en s^{-1} o a $\tilde{\nu}$ en cm^{-1}. Como los símbolos son siempre distintos, esta costumbre no causa problemas. La unidad SI para $\tilde{\nu}$ es m^{-1}; los cálculos empleando las constantes fundamentales dan, por tanto, valores en m^{-1}; los valores en publicaciones especializadas están casi todos en cm^{-1}; 1 cm^{-1} = 100 m^{-1}.

El espaciamiento entre las líneas ya no es constante, sino que decrece ligeramente con J.

$$\tilde{\nu}_{J+1} - \tilde{\nu}_J = 2B - 4D[3(J+1)(J+2) + 1]. \qquad \textbf{(25.8)}$$

El momento de inercia depende también del estado vibracional de la molécula. Para tomar esto en cuenta podemos escribir

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \tfrac{1}{2}) \qquad \text{y} \qquad D_v = D_e + \beta_e(v + \tfrac{1}{2}), \qquad \textbf{(25.9)}$$

donde v es el número cuántico vibracional. Cuanto más alto sea el estado cuántico vibracional, mayor será el momento de inercia y menor será el valor de B_v. De ordinario se alcanza precisión suficiente despreciando la dependencia del término centrífugo en el estado vibracional, así que hacemos $\beta_e = 0$. La expresión para la energía rotacional se convierte en

$$E_J = hcB_eJ(J+1) - hc\alpha_e(v + \tfrac{1}{2})J(J+1) - hcD[J(J+1)]^2. \qquad \textbf{(25.10)}$$

La frecuencia depende ahora ligeramente del número cuántico vibracional, $\tilde{\nu}_J = (E_{J+1} - E_J)/hc$.

$$\tilde{\nu}_J = 2B_e(J+1) - 2\alpha_e(v + \tfrac{1}{2})(J+1) - 4D(J+1)^3. \qquad \textbf{(25.11)}$$

Para determinar α_e y B_e tenemos que observar cambios en el estado rotacional en moléculas con dos estados vibracionales distintos. Las poblaciones en los estados vibracionales más altos son a menudo muy pequeñas y, en consecuencia, las líneas de absorción son muy débiles. Se requiere una medición a alta temperatura si la frecuencia vibracional es grande.

Retrasaremos el análisis de los espectros rotacionales de las moléculas poliatómicas hasta después de las consideraciones sobre los espectros de vibración-rotación.

25.4 VIBRACIONES

Por simplicidad, supondremos que cada una de las vibraciones moleculares es una vibración armónica simple caracterizada por una masa reducida apropiada μ y la constante de la ley de Hooke, k. Las funciones de onda están determinadas por un sólo número cuántico, v, el número cuántico vibracional. La energía del oscilador es

$$E_v = (v + \tfrac{1}{2})h\nu_0, \qquad v = 0, 1, 2, \ldots, \qquad \textbf{(25.12)}$$

donde $\nu_0 = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$ es la frecuencia de vibración clásica. Cada grado de libertad vibracional tiene un valor característico de la frecuencia fundamental ν_0.

Las moléculas diatómicas proporcionan el ejemplo más simple de vibración molecular. Hay sólo un modo de vibración, la oscilación de los dos átomos a lo largo de la línea de centros.

25.5 EL ESPECTRO DE VIBRACION-ROTACION

Debido a que las reglas de selección exigen que un cambio en el estado vibracional de la molécula esté acompañado de un cambio en el estado rotacional, las moléculas no tienen un espectro vibracional puro. Como resultado, en la región infrarroja del espectro

hay *bandas* de vibración-rotación; cada banda consta de varias líneas muy cercanas entre sí. El aspecto de la banda puede interpretarse de manera sencilla suponiendo que las energías vibracional y rotacional de la molécula son aditivas. Por simplicidad, consideraremos una molécula diatómica; la energía es

$$E_{\text{vib-rot}} = hc\tilde{\nu}_0(v + \tfrac{1}{2}) + hcBJ(J + 1). \tag{25.13}$$

En la transición del estado con energía E' al estado con energía E,

$$\Delta E = (E' - E)_{\text{vib-rot}} = hc\tilde{\nu}_0(v' - v) + hcB[J'(J' + 1) - J(J + 1)].$$

La regla de selección para la vibración es $\Delta v = \pm 1$; como la frecuencia emitida es $\tilde{\nu} = \Delta E/hc$, tenemos

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + B[J'(J' + 1) - J(J + 1)]. \tag{25.14}$$

La regla de selección para el número cuántico rotacional exige que $J' = J + 1$ o $J' = J - 1$. Por tanto, obtenemos dos conjuntos de valores para la frecuencia, designados por $\tilde{\nu}_R$ y ν_P.

$$\text{Si } J' = J + 1: \quad \tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0 + 2B(J + 1), \qquad J = 0, 1, 2, \ldots$$
$$\text{Si } J' = J - 1: \quad \tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0 - 2BJ, \qquad J = 1, 2, 3, \ldots$$

Estas fórmulas pueden simplificarse escribiéndolas en la forma

$$\left.\begin{aligned} \tilde{\nu}_R &= \tilde{\nu}_0 + 2BJ \\ \tilde{\nu}_P &= \tilde{\nu}_0 - 2BJ \end{aligned}\right\}, \qquad J = 1, 2, 3, \ldots, \tag{25.15}$$

y excluyendo el valor de $J = 0$. La banda de vibración-rotación consta de dos conjuntos de líneas, la rama P y la rama R. Como J no puede ser cero, la frecuencia fundamental de vibración $\tilde{\nu}_0$ no aparece en el espectro. Las líneas de la banda aparecen a cada lado de $\tilde{\nu}_0$.

En la figura 25.1 se muestra la banda de vibración-rotación para una molécula como el HCl. No hay absorción a la frecuencia fundamental $\tilde{\nu}_0$. El espaciamiento entre las líneas $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{J+1} - \tilde{\nu}_J = 2B$. Como B contiene al momento de inercia, la medición del espaciamiento proporciona de inmediato el valor de I. El espaciamiento entre las líneas es el mismo, $2B$, tanto en la banda de vibración-rotación como en el espectro rotacional puro. La primera línea del espectro rotacional está en la posición $2B$. La *localización* de la banda de vibración-rotación está determinada por la frecuencia vibracional.

Igual que hemos corregido las expresiones para el rotor rígido para incluir el efecto centrífugo y una interacción con la vibración, debemos ajustar también la expresión para el oscilador armónico, a fin de incluir la anarmonicidad de la oscilación. La superficie de energía potencial para la molécula no es simétrica (véase Fig. 25.2). La parábola (línea discontinua) representa la energía potencial del oscilador armónico. La energía potencial correcta se representa por la línea continua; la vibración es anarmónica. Los niveles de energía vibracional para tal sistema puede aproximarse mediante la serie:

$$E_v = h\nu_0(v + \tfrac{1}{2}) - x_e h\nu_0(v + \tfrac{1}{2})^2 + y_e h\nu_0(v + \tfrac{1}{2})^3 + \cdots, \tag{25.16}$$

donde x_e e y_e son constantes de anarmonicidad. Normalmente, el tercer término es despreciable y lo omitiremos de ahora en adelante.

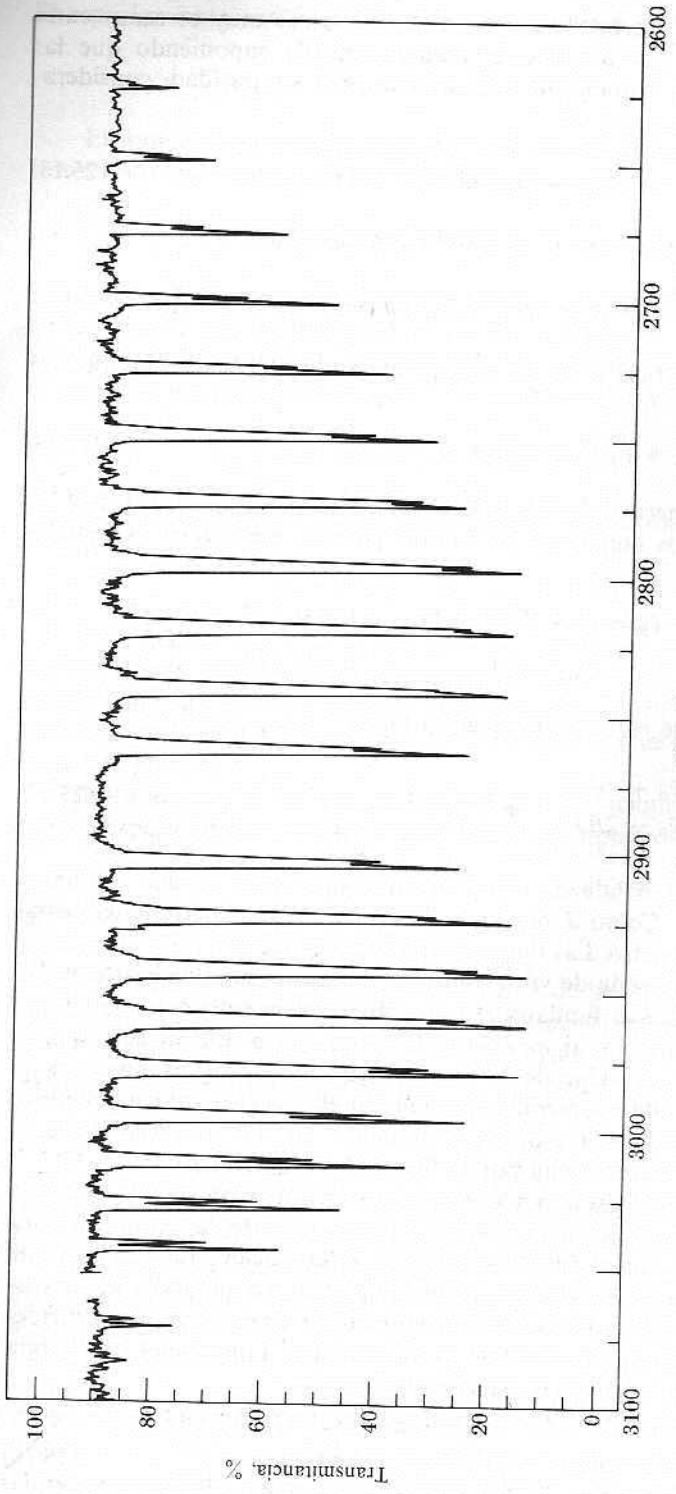


Fig. 25.1 Espectro de vibración-rotación del HCl. (Por cortesía del profesor Raj Khanna, Universidad de Maryland.)

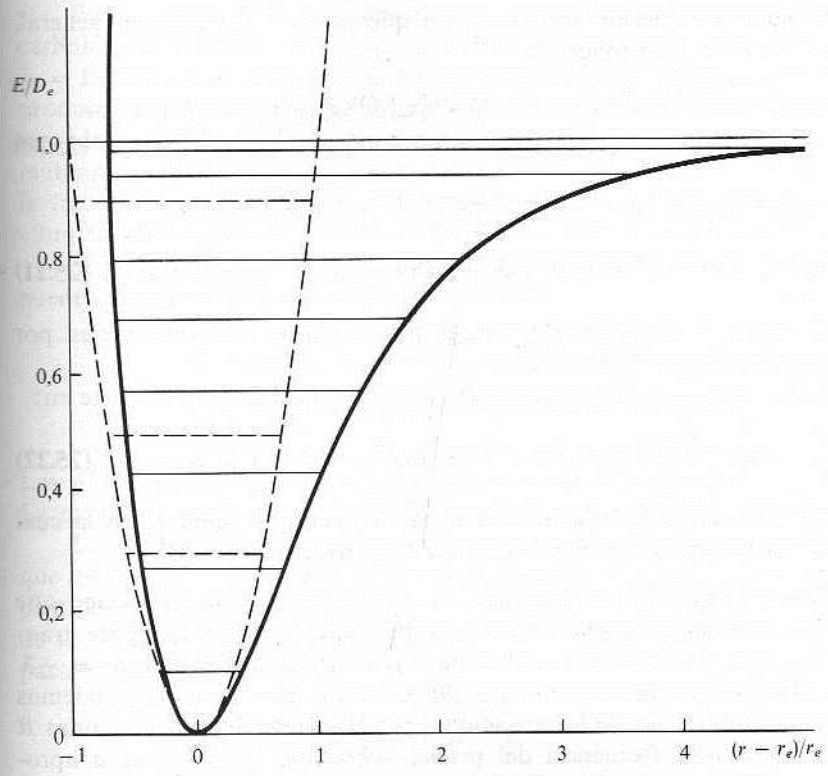


Fig. 25.2 Curva de energía potencial para una molécula diatómica (línea continua) comparada con la del oscilador armónico (curvas discontinuas). Obsérvese la diferencia en los niveles vibracionales.

La corrección de anarmonicidad reduce la energía de cada nivel, pero la reducción es mayor para los niveles más altos. Por tanto, el espaciamiento entre niveles, $E_{v+1} - E_v$, se reduce conforme v aumenta;

$$E_{v+1} - E_v = h\nu_0 - 2x_e h\nu_0(v + 1) = h\nu_0[1 - 2x_e(v + 1)]. \tag{25.17}$$

Combinando la ecuación (25.16) para la vibración con la ecuación (25.10) para la rotación, para la energía vibracional-rotacional de la molécula obtenemos

$$E_{vr} = h\nu_0(v + \tfrac{1}{2})[1 - x_e(v + \tfrac{1}{2})] + hc[B_e - \alpha_e(v + \tfrac{1}{2}) - DJ(J + 1)]J(J + 1). \tag{25.18}$$

Si la transición ocurre entre el estado con v y J y el estado con v' y J', entonces $\tilde{\nu} = [E(v', J') - E(v, J)]/hc$, o

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0(v' - v)[1 - x_e(v' + v + 1)] + B_e(J' - J)(J' + J + 1) - \\ -\alpha_e[J'(J' + 1)(v' + \tfrac{1}{2}) - J(J + 1)(v + \tfrac{1}{2})] - \\ -D(J' - J)(J' + J + 1)[J'(J' + 1) + J(J + 1)].\end{aligned} \tag{25.19}$$

La aplicación de esta ecuación se divide por conveniencia en varios casos.

Caso 1. $\Delta v = 1$. La regla de selección estricta exige que $\Delta v = 1$, así que, en general, la absorción es de $v = 0$ a $v' = 1$. Entonces,

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0(1 - 2x_e) + B_e(J' - J)(J' + J + 1) - \tfrac{1}{2}\alpha_e[3J'(J' + 1) - J(J + 1)] - \\ -D(J' - J)(J' + J + 1)[J'(J' + 1) + J(J + 1)]. \qquad \textbf{(25.20)}$$

La regla de selección requiere que $\Delta J = \pm 1$, así que si $J' = J + 1$, tenemos

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_0(1 - 2x_e) + 2B_e(J + 1) - \alpha_e(J + 1)(J + 3) - 4D(J + 1)^3, \qquad J = 0, 1, 2, \ldots \textbf{(25.21)}$$

Esto corresponde a la rama R de la banda, un grupo de líneas con frecuencias por encima de la frecuencia vibracional, $\tilde{\nu}_0(1 - 2x_e)$.

La otra posibilidad es que $J' = J - 1$, entonces la ecuación (25.20) se convierte en:

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_0(1 - 2x_e) - 2B_eJ - \alpha_eJ(J - 2) + 4DJ^3, \qquad J = 1, 2, 3, \ldots \qquad \textbf{(25.22)}$$

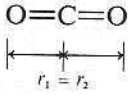
Esta es la expresión para la rama de baja frecuencia de la banda, la rama P, en la cual las líneas del grupo tienen frecuencias por debajo de la frecuencia vibracional.

Caso 2. $\Delta v \neq \pm 1$. Para el oscilador anarmónico, la regla de selección que exige que $\Delta v = \pm 1$ ya no es una exigencia estricta. Existe una pequeña probabilidad para transiciones con $\Delta v = \pm 2$ y una probabilidad aún menor para transiciones con $\Delta v = \pm 3$. Si incluimos estas condiciones en la ecuación (25.19), es decir, $v' = 2$, $v = 0$, podemos desarrollar expresiones análogas a las de las ecuaciones (25.21) y (25.22) para las ramas R y P de una banda centrada en la frecuencia del primer *sobretono*, $2\tilde{\nu}_0(1 - 3x_e)$, o aproximadamente el *doble* de la frecuencia vibracional fundamental. Esta banda de sobretono es mucho más débil que la banda fundamental. Si $v' = 3$, $v = 0$, hay una segunda banda de sobretono que es aún más débil que la primera banda de sobretono. La condición, $\Delta J = \pm 1$, sigue siendo válida.

25.6 ESPECTROS ROTACIONAL Y VIBRACION-ROTACION DE MOLECULAS POLIATOMICAS

A partir de los espectros rotacional o de vibración-rotación de una molécula diatómica como el HCl, podemos calcular directamente la distancia internuclear de la medición del espaciamiento de las líneas. Esta sencillez está ausente en el caso de moléculas poliatómicas, con excepción de ciertos casos especiales. Consideraremos algunos ejemplos sencillos para ilustrar estas dificultades.

■ **EJEMPLO 25.1** CO_2; triatómica, lineal, simétrica.



Como la molécula es simétrica, las dos distancias de enlace son iguales, por lo que sólo aparece una distancia en el momento de inercia. Al igual que en el caso del HCl, podemos calcular esta distancia internuclear directamente a partir de los espaciamientos de las líneas en la banda de vibración-rotación. Esto no implica ninguna dificultad adicional.

En la figura 25.3 se muestran los cuatro modos vibracionales para el dióxido de carbono. La primera vibración es la vibración de alargamiento totalmente simétrica, $\tilde{\nu}_1 = 1388{,}3\ \text{cm}^{-1}$. Esta vibración no produce una banda en el infrarrojo ya que no produce cambio en el momento dipolar de la molécula. Las vibraciones segunda y tercera de la figura 25.3 sólo difieren en que la flexión de la molécula ocurre en planos mutuamente perpendiculares. Por consiguiente, esta vibración es doblemente degenerada; la frecuencia es la misma para ambos modos: $\tilde{\nu}_2 = 667{,}3\ \text{cm}^{-1}$. El cuarto modo es la vibración de alargamiento asimétrica y tiene una tercera frecuencia distinta: $\tilde{\nu}_3 = 2349{,}3\ \text{cm}^{-1}$.

Si no consideramos la anarmonicidad, la energía vibracional de la molécula de CO_2 puede expresarse como la suma de términos:

$$E_v = hc\tilde{\nu}_1(v_1 + \tfrac{1}{2}) + hc\tilde{\nu}_2(v_2 + \tfrac{1}{2}) + hc\tilde{\nu}_2(v_2' + \tfrac{1}{2}) + hc\tilde{\nu}_3(v_3 + \tfrac{1}{2});$$

$$E_v = hc\tilde{\nu}_1(v_1 + \tfrac{1}{2}) + hc\tilde{\nu}_2(v_2 + v_2' + 1) + hc\tilde{\nu}_3(v_3 + \tfrac{1}{2}). \qquad \textbf{(25.23)}$$

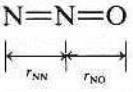
Los números cuánticos v_1, v_2, v_2', v_3 pueden tener cualquier valor entero a partir de cero. La expresión en la ecuación (25.23) es correcta para cualquier molécula lineal triatómica.

La molécula de CO_2 tiene dos fuertes bandas de absorción centradas en $\tilde{\nu}_2$ y $\tilde{\nu}_3$, ya que estos modos producen un momento dipolar oscilante. Como la vibración de flexión produce un dipolo oscilante perpendicular al eje molecular, $\Delta J = 0$ está permitido (además de la regla de selección rotacional, $\Delta J = \pm 1$). Si hacemos $J' = J$ en la ecuación (25.20), para la rama Q obtenemos

$$\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_0(1 - 2x_e) - \alpha_e J(J + 1), \qquad J = 0, 1, 2, \ldots \qquad \textbf{(25.24)}$$

Por tanto, la rama Q está centrada en la frecuencia $\tilde{\nu}_0(1 - 2x_e)$, que está muy cerca de la frecuencia fundamental, $\tilde{\nu}_0$. Como α_e es muy pequeña, todas las líneas de la rama Q están muy cerca de la central. La presencia de la rama Q identifica a la banda como perteneciente a la vibración de flexión (Fig. 25.4).

■ **EJEMPLO 25.2** N_2O; triatómico, lineal, asimétrico.



En el N_2O, están implicadas dos distancias: r_{NN} y r_{NO}. El momento de inercia está dado por $I = \Sigma\, m_i r_i^2$, donde r_i es la distancia perpendicular de la masa m_i al centro de masa. La coordenada del centro de masa, X, se determina por la condición $\Sigma_i\, m_i(x_i - X) = 0$.

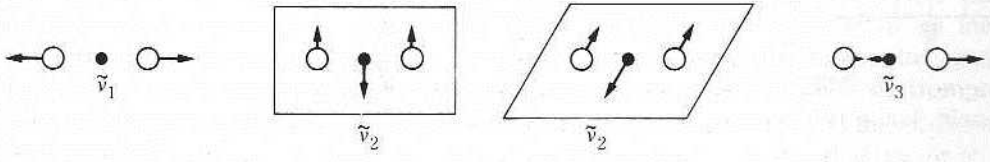


Fig. 25.3 Vibraciones del CO_2.

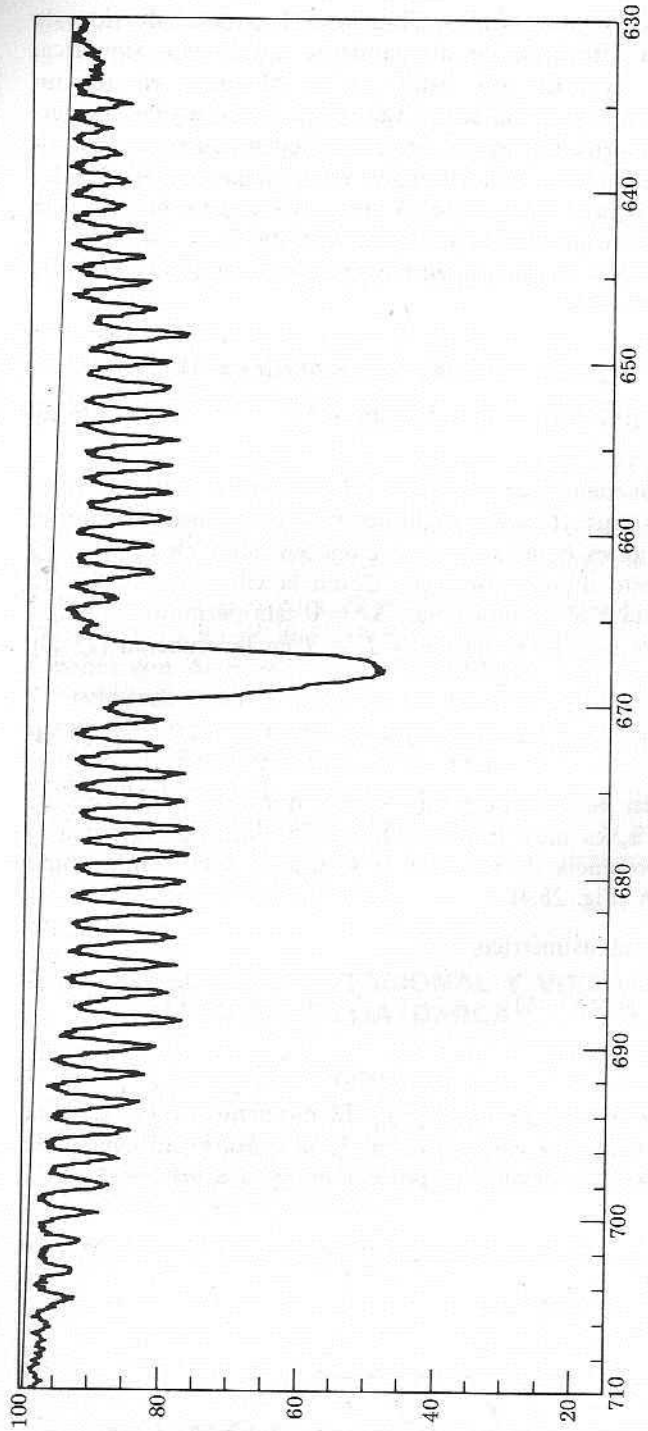


Fig. 25.4 Espectro de vibración-rotación para CO_2. (Por cortesía del profesor Raj Khanna, Universidad de Maryland.)

Para calcular el centro de masa de la molécula, ponemos en el origen del eje x el átomo número 1, con masa $= m_1$. Entonces

$$X = \frac{m_2 x_2 + m_3 x_3}{M},$$

y el momento de inercia es

$$I = m_1\left[\frac{m_2 x_2 + m_3 x_3}{M}\right]^2 + m_2\left[x_2 - \frac{m_2 x_2 + m_3 x_3}{M}\right]^2 + m_3\left[x_3 - \frac{m_2 x_2 + m_3 x_3}{M}\right]^2.$$

Esto puede reordenarse en la forma simétrica

$$I = \frac{1}{M}[m_1 m_2 x_{21}^2 + m_2 m_3 x_{32}^2 + m_1 m_3 x_{31}^2], \tag{25.25}$$

donde $M = m_1 + m_2 + m_3$, y $x_{21} = x_2 - x_1$; $x_{32} = x_3 - x_2$; $x_{31} = x_3 - x_1$. Las dos longitudes de enlace son x_{21} y x_{32}, mientras que $x_{31} = x_{32} + x_{21}$. En cualquier caso, la medición del espaciamiento de las líneas del espectro rotacional da el valor de I, pero éste no es suficiente para determinar las dos distancias de enlace. Es necesario estudiar una molécula isotópica para obtener otro valor experimental del momento de inercia. Por ejemplo, si se estudian N≡N—^{16}O y N≡N—^{18}O, es posible obtener valores para las dos distancias internucleares a partir de los dos valores medidos de I. Esto se ha realizado empleando el espectro de microondas del N_2O.

Si estudiamos el espectro de vibración-rotación del N_2O en vez de las dos bandas del infrarrojo, encontramos tres. Esta es una evidencia clara de que la molécula no tiene centro de simetría. Las frecuencias son $\tilde{\nu}_1 = 1285{,}0\ \text{cm}^{-1}$ (alargamiento simétrico), $\tilde{\nu}_2 = 588{,}8\ \text{cm}^{-1}$ (vibración de flexión degenerada) y $\tilde{\nu}_3 = 2223{,}5\ \text{cm}^{-1}$ (alargamiento antisimétrico).

■ **EJEMPLO 25.3** Moléculas no lineales. Las moléculas no lineales tienen tres momentos de inercia en comparación con los dos momentos iguales de las moléculas lineales. Esto complica considerablemente las cosas. Podemos clasificar estas moléculas en varios tipos, dependiendo de las relaciones entre estos tres momentos de inercia. Por ejemplo, si I_A es el momento de inercia respecto al eje molecular principal mientras que I_B e I_C son los momentos respecto a dos ejes perpendiculares al eje molecular, entonces, para la molécula lineal, $I_A = 0$ e $I_B = I_C = I$. Para moléculas no lineales, si $I_A = I_B = I_C$, la molécula recibe el nombre de trompo esférico. Dos ejemplos son CH_4 y SF_6. Debido a la alta simetría que tienen estas moléculas (por ejemplo, dos o más ejes triples), carecen de espectro rotacional puro, pues no tienen momento dipolar y la rotación, por tanto, no puede producir un momento dipolar oscilante.

Si dos de los momentos de inercia son iguales y el tercero es distinto de cero, la molécula se denomina trompo simétrico. El eje principal debe ser triple o mayor. Las moléculas de trompo simétrico son de dos tipos. Si el momento de inercia respecto al eje de más alta simetría es menor que los otros dos momentos (que son iguales), la molécula es un trompo simétrico prolato. Ejemplos de moléculas de trompo simétrico prolatos (en forma de puro) son NH_3, CH_3Cl o CH_3CN. Si el momento de inercia o respecto al eje de más alta simetría es mayor que los otros dos momentos iguales, la molécula es un trompo simétrico oblato. Algunos ejemplos de moléculas de trompo simétrico oblato (en forma de oblea) son BCl_3, que es una molécula trigonal plana y el benceno, C_6H_6.

Si no hay dos momentos de inercia iguales, la molécula es un trompo asimétrico. La

mayoría de las moléculas, incluyendo algunas tan simples como el H_2O y el SO_2, pertenecen a esta categoría.

La molécula no lineal más simple es una triatómica simétrica como el H_2O o el SO_2. En estas moléculas deben determinarse, a partir de los datos, dos parámetros, la longitud del enlace O—H o S—O y el ángulo entre enlaces. La relación entre los tres momentos de inercia y la energía rotacional total no puede expresarse en términos sencillos. El espectro de microondas del agua es muy complejo, pero ya ha sido analizado para proporcionar la distancia de enlace y el ángulo entre enlaces.

Una molécula triatómica no lineal como el H_2O tiene tres modos vibracionales. Dos de estos implican movimientos simétricos de los tres átomos, y el tercero es una vibración de alargamiento asimétrica. Estos movimientos se ilustran en la figura 25.5. Como todas estas vibraciones producen oscilaciones en el momento dipolar, en la región de infrarrojo aparecen tres bandas fundamentales centradas en $\tilde{\nu}_1 = 3651{,}7\ \text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 1595{,}0\ \text{cm}^{-1}$ y $\tilde{\nu}_3 = 3755{,}8\ \text{cm}^{-1}$.

Alargamiento simétrico $\tilde{\nu}_1 = 3651{,}7\ \text{cm}^{-1}$

Flexión simétrica $\tilde{\nu}_2 = 1595{,}0\ \text{cm}^{-1}$

Alargamiento asimétrico $\tilde{\nu}_3 = 3755{,}8\ \text{cm}^{-1}$

Figura 25.5

Además de las bandas centradas en las frecuencias fundamentales, aparecen otras bandas en los espectros de las moléculas poliatómicas. Hemos mencionado las bandas de sobretono en el espectro de moléculas diatómicas debidas a la violación de la regla de selección, $\Delta v = \pm 1$, lo que se permitió a causa de la anarmonicidad. Pero en moléculas poliatómicas aparecen también las *bandas de combinación*. En el caso del agua, por ejemplo, si el cuanto absorbido se divide para aumentar v_1 de 0 a 1 y v_2 de $0 \rightarrow 1$, aparecerá

Tabla 25.2
Bandas de absorción infrarroja para el agua*

Estado final			Frecuencia	Observaciones
v_1	v_2	v_3	(cm^{-1})	
0	1	0	1595	Fundamental, $\tilde{\nu}_2$
0	2	0	3152	Primer sobretono, $2\tilde{\nu}_2$
1	0	0	3652	Fundamental, $\tilde{\nu}_1$
0	0	1	3756	Fundamental, $\tilde{\nu}_3$
0	1	1	5331	Combinación, $\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$
1	1	1	8807	Combinación, $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$
2	0	1	10 613	Combinación, $2\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3$
0	0	3	11 032	Segundo sobretono, $3\tilde{\nu}_3$
2	1	1	12 151	Combinación, $2\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$
0	1	3	12 565	Combinación, $\tilde{\nu}_2 + 3\tilde{\nu}_3$
3	1	1	15 348	Combinación, $3\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$

* Se supone un estado fundamental con $v_1 = v_2 = v_3 = 0$. Listados en orden creciente de frecuencia. (De I. N. Levine, *Molecular Spectroscopy*, Wiley-Interscience, Nueva York, 1975, pág. 263.)

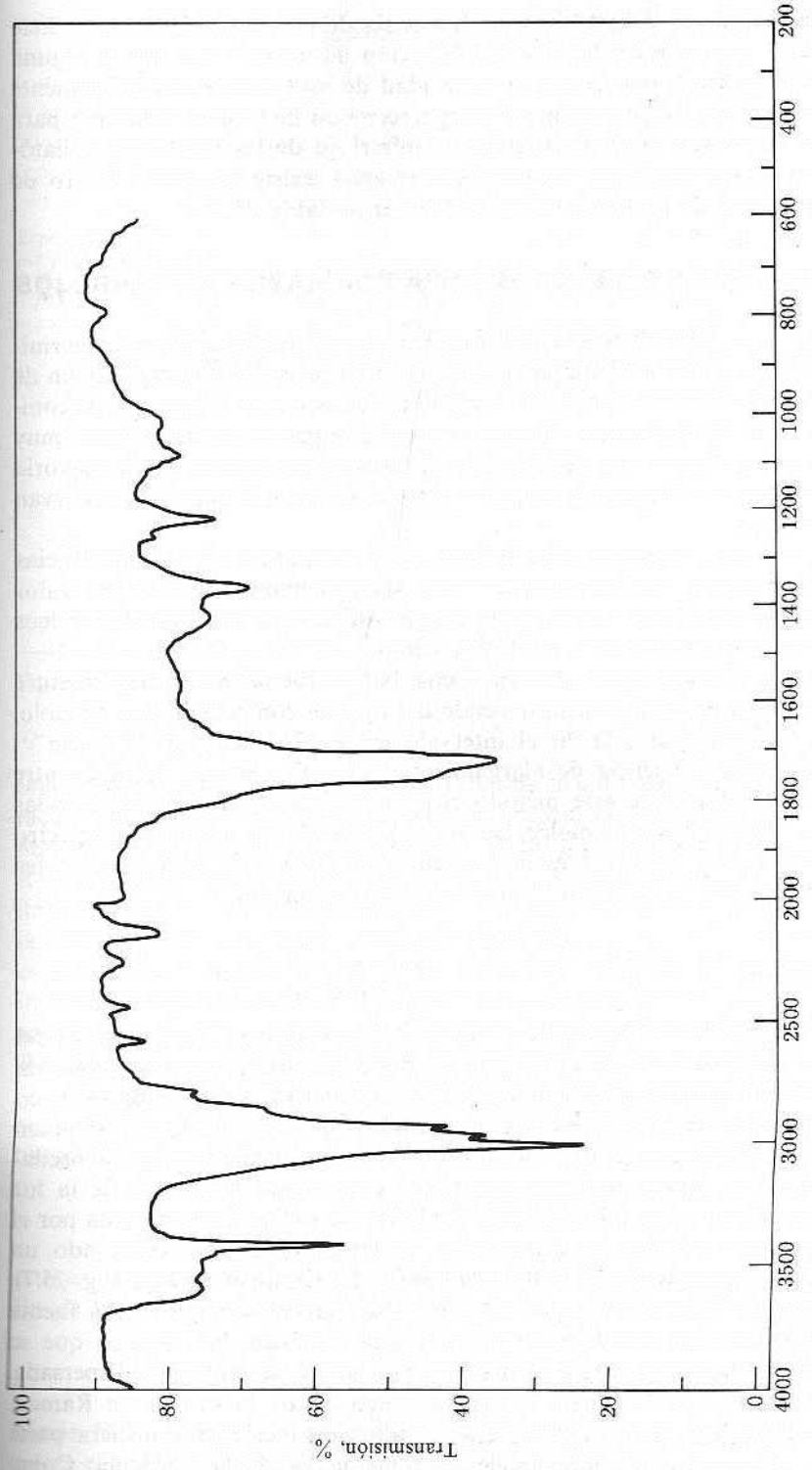


Fig. 25.6 Espectro infrarrojo de acetona líquida. (Por cortesía de Carl Esche, Departamento de Química, Universidad de Maryland.)

una banda de vibración-rotación centrada en la frecuencia de combinación $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2$. Este proceso es relativamente menos probable que la absorción de un sólo cuanto en alguna de las frecuencias fundamentales, por lo que la intensidad de esta banda es relativamente pequeña. Sin embargo, las bandas de combinación aparecen con intensidad suficiente para ser una característica importante de los espectros de infrarrojo de las moléculas poliatómicas. Aun en el caso de una molécula simple como el agua, existe un gran número de bandas prominentes, algunas de las cuales se relacionan en la tabla 25.2.

25.7 APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA POR RAYOS INFRARROJOS

La espectroscopia por rayos infrarrojos se emplea comúnmente para identificar y determinar cuantitativamente la presencia de distintas sustancias en mezclas. Para la explicación de las ideas fundamentales hemos centrado nuestra atención en los espectros infrarrojos de compuestos muy sencillos. Aun en esos casos, observamos que el espectro puede volverse muy complicado. Cuando está presente una multitud de átomos, como ocurre en la mayoría de los compuestos orgánicos, el espectro adquiere una apariencia distinta; se observan bandas mucho más anchas.

La identificación de un compuesto está basada en la existencia de las frecuencias características de ciertos grupos de átomos que tienen aproximadamente el mismo valor sin importar el compuesto en el que aparece este grupo. Algunos de los ejemplos típicos de estos grupos son aquellos con enlaces múltiples, como —C=O, —C≡N, —N=N—, —C=C—. El grupo C=O suele aparecer como una banda fuerte en la región entre 1650 cm^{-1} y 1850 cm^{-1}. La posición exacta depende del tipo de compuesto; por ejemplo, en cetonas alifáticas, la frecuencia está en el intervalo entre 1710 cm^{-1} y 1720 cm^{-1}. Otra banda útil es la de la frecuencia de alargamiento del —O—H que aparece entre 2500 cm^{-1} y 3650 cm^{-1}. El uso de este método requiere cierta experiencia, ya que las frecuencias se desplazan en las distintas moléculas. En la figura 25.6 se muestra el espectro de la acetona. La banda de 1715 cm^{-1} es la frecuencia de carbonilo, mientras que las de 3008, 2960, 2925, 1440, 1425 y 1361 cm^{-1} se deben al grupo metilo.

25.8 EFECTO RAMAN

Si un haz intenso de luz monocromática pasa a través de una sustancia, las moléculas del sistema dispersan una pequeña fracción de la luz. La nube electrónica de una molécula puede ser polarizada (deformarse) por un campo eléctrico. Si aplicamos un campo eléctrico oscilante (el vector campo eléctrico de la onda luminosa) a la molécula, la deformación de la nube electrónica oscilará con la frecuencia del haz de luz incidente, ν_0. La oscilación de la nube produce un dipolo oscilante que radia a la misma frecuencia de la luz incidente. Este proceso se denomina dispersión de Rayleigh. La radiación dispersada por el proceso Rayleigh se emite en todas las direcciones; podemos observarla colocando un detector sobre una línea perpendicular a la dirección de la luz incidente (véase Fig. 25.7). Como sólo se dispersa alrededor del 0,1 por 100 de la luz, debemos emplear una fuente lo más intensa posible. Un láser satisface plenamente este requisito. Los espejos que se muestran en la figura sirven para recoger el máximo posible de la radiación dispersada.

Además de la dispersión de Rayleigh, se produce otro efecto, la dispersión Raman. Hay una probabilidad pequeña pero finita de que la radiación incidente transfiera parte de su energía a uno de los modos vibracionales o rotacionales de la molécula. Como resultado, la radiación dispersada tendrá una frecuencia $\nu_0 - \nu_m$, donde ν_m es la frecuencia molecular. De manera similar, existe una pequeña probabilidad de que las moléculas en

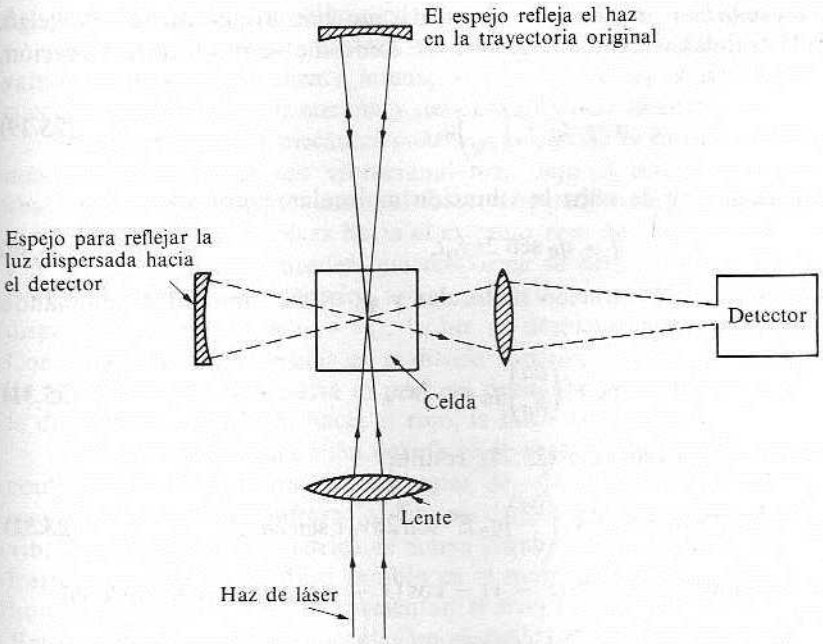


Fig. 25.7 Aparato experimental para el efecto Raman.

estados vibracionales o rotacionales excitados cedan energía al haz de luz; en este caso, la radiación dispersada tendrá una frecuencia mayor, $\nu_0 + \nu_m$. Por tanto, observaremos tres líneas en la radiación dispersada: una línea a ν_0 correspondiente a la dispersión de Rayleigh, y dos líneas Raman, una en $\nu_0 + \nu_m$, la línea anti-Stokes, y la otra en $\nu_0 - \nu_m$, la línea de Stokes. Las dos líneas Raman son extremadamente débiles en comparación con la intensidad de la línea dispersada de Rayleigh. La intensidad total de la luz dispersada es apenas de cerca de 1/1000 de la intensidad incidente. Sólo alrededor de 10^{-4} de la intensidad dispersada está en las líneas Raman; por consiguiente, la intensidad Raman es menor que 10^{-7} de la intensidad de la luz incidente. La primera observación del efecto Raman requirió exposiciones muy prolongadas de una placa fotográfica para detectarla.

El argumento clásico para el efecto Raman puede expresarse de forma matemática de la siguiente manera. Sea μ el momento dipolar inducido por un campo eléctrico E; entonces, la polarizabilidad, α, se define por

$$\mu = \alpha E; \tag{25.26}$$

esto es, la polarizabilidad es el momento dipolar inducido por unidad de campo eléctrico. En un haz de luz, el vector campo eléctrico está dado por

$$E = E^0 \operatorname{sen} 2\pi\nu_0 t, \tag{25.27}$$

donde E^0 es la amplitud del vector eléctrico vibrante, ν_0 es la frecuencia del haz de luz y t es el tiempo. Entonces

$$\mu = \alpha E^0 \operatorname{sen} 2\pi\nu_0 t, \tag{25.28}$$

y el momento dipolar oscila con frecuencia ν_0 para dar un haz dispersado de Rayleigh. Sin embargo, si la polarizabilidad cambia ligeramente conforme se produce la vibración, podemos escribir

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right) q, \tag{25.29}$$

en donde q es la coordenada que describe la vibración molecular; entonces

$$q = q_0 \operatorname{sen} 2\pi \nu_m t, \tag{25.30}$$

en donde ν_m es la frecuencia de la vibración molecular y q_0 es su amplitud. Combinando ésta con la ecuación anterior, tenemos

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right) q_0 \operatorname{sen} 2\pi \nu_m t. \tag{25.31}$$

Empleando este valor de α en la ecuación (25.28), resulta

$$\mu = \alpha_0 E^0 \operatorname{sen} 2\pi \nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right) q_0 E^0 \operatorname{sen} 2\pi \nu_0 t \operatorname{sen} 2\pi \nu_m t. \tag{25.32}$$

Mediante la identidad $\operatorname{sen} x \operatorname{sen} y = \frac{1}{2}[\cos(x - y) - \cos(x + y)]$, esto se convierte en

$$\mu = \alpha_0 E^0 \operatorname{sen} 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right) q_0 E^0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_m)t - \\ - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right) q_0 E^0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_m)t. \tag{25.33}$$

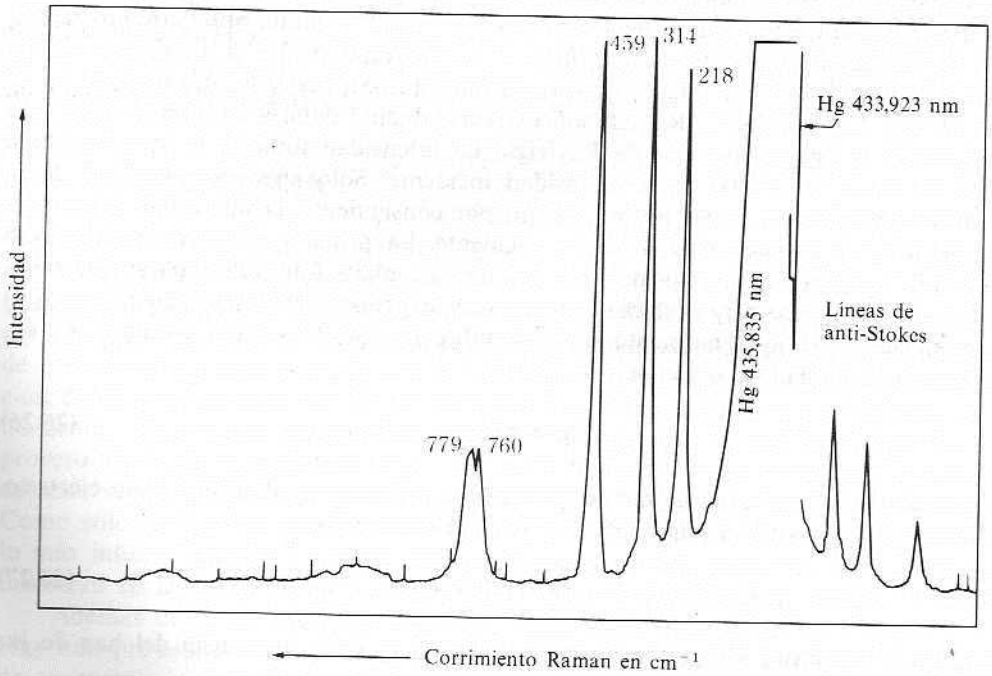


Fig. 25.8 Espectro Raman del CCl_4 que muestra las intensidades relativas de las líneas Stokes y anti-Stokes. La línea de excitación es la línea 433,923 nm del mercurio. (Por cortesía de American Petroleum Institute Research Project; Raman Spectrum No. 351.)

Así pues, el momento dipolar oscila con tres frecuencias distintas: ν_0 con amplitud $\alpha_0 E^0$; $\nu_0 - \nu_m$ y $\nu_0 + \nu_m$ con amplitudes mucho menores, $\frac{1}{2}(\partial\alpha/\partial q)q_0 E^0$. Por consiguiente, observamos un haz relativamente intenso a una frecuencia y dos haces muy débiles a frecuencias ligeramente por encima y debajo de la más intensa.

De acuerdo con la mecánica cuántica, conforme se dispersa el fotón, la molécula sufre una transición del estado vibracional más bajo al estado con $v = 1$. Esto requiere la absorción de energía, por tanto, el fotón dispersado tiene una energía menor, $h(\nu_0 - \nu_m)$; la luz dispersada se desplaza hacia el extremo rojo del espectro; esta es la línea de Stokes. Por otro lado, puede suceder que conforme se dispersa el fotón, la molécula sufra una transición de un estado superior, $v = 1$, al estado fundamental. Entonces la energía del fotón dispersado es mayor, $h(\nu_0 + \nu_m)$; la luz se desplaza hacia el extremo azul del espectro. Como hay menos moléculas en el estado superior que en el estado inferior, la intensidad de la línea desplazada hacia el azul, es decir, la línea anti-Stokes, es mucho menor que la de la línea desplazada hacia el rojo, la línea de Stokes.

Debido a que la aparición del efecto Raman depende del cambio de la polarizabilidad conforme ocurre la vibración, las reglas de selección son diferentes para el efecto Raman que para el espectro infrarrojo. En particular, en moléculas con centro de simetría, la vibración totalmente simétrica es activa para el efecto Raman, pero está ausente en el infrarrojo, ya que no produce cambio en el momento dipolar. Así, las moléculas diatómicas homonucleares, H_2, O_2, N_2, presentan el efecto Raman pero no absorben en el infrarrojo. Existe también en estas moléculas un efecto Raman puramente rotacional. Sin embargo, en este caso, la regla de selección es $\Delta J = \pm 2$. Por tanto, para las líneas de Stokes rotacionales tenemos

$$\tilde{\nu}_J = \tilde{\nu}_0 - 2B(2J + 3), \qquad J = 0, 1, 2, \ldots$$

y el espaciamiento entre ellas es

$$\Delta\tilde{\nu} = 4B, \tag{25.34}$$

que es dos veces el espaciamiento para el espectro rotacional puro en las regiones de infrarrojo lejano o microondas.

En la figura 25.8 se muestra el espectro Raman de CCl_4.

25.9 ESPECTROS ELECTRONICOS

En la exposición del tratamiento de orbitales moleculares para la molécula de hidrógeno, obtuvimos dos niveles de energía de la molécula correspondientes a las dos funciones de onda:

Función de onda	*Energía*
$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}[\psi_a(1) + \psi_b(1)]$	E_g
$\psi_u = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}[\psi_a(1) - \psi_b(1)]$	E_u

Este resultado se generalizó entonces enunciando que podemos hacer combinaciones similares de otras funciones de onda de los átomos para dar estados simétricos y antisi-

métricos de mayor energía. Haremos ahora la descripción sistemática de estos estados electrónicos.

En el caso de moléculas diatómicas, encontramos que la ecuación de Schrödinger exige que las componentes del momento angular sobre el eje molecular están cuantizadas. El número cuántico, Λ, que describe esta componente es la base de los símbolos de término para las moléculas diatómicas. El número cuántico Λ puede tener los valores, $\Lambda = 0, 1, 2, \ldots$ Para las moléculas diatómicas empleamos un código de letras griegas para Λ.

Λ	0	1	2	3	...
Letra de código	Σ	Π	Δ	Φ	...

El valor de Λ está determinado por el valor de L resultante para todos los electrones en la molécula; los valores posibles de Λ van de L a 0.

$$\Lambda = L, L-1, L-2, \ldots, 2, 1, 0. \tag{25.35}$$

De manera similar, si calculamos el valor resultante del número cuántico de espín para los electrones exteriores a las capas cerradas, obtenemos el número cuántico de espín total, S. Las componentes de los números cuánticos de espín total, $S, S-1, \ldots, -(S-1), -S$, son los valores posibles del número cuántico Σ, que corresponde a M_S en el átomo. Existen $2S+1$ valores de Σ; la multiplicidad del estado es $2S+1$. Existe un número cuántico de momento angular total, Ω, que tiene los valores

$$\Omega = \Lambda + \Sigma. \tag{25.36}$$

Algunos símbolos de término típicos serían $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Pi$, $^3\Delta$, $^1\Delta$, ..., etc. Por ejemplo, para $^3\Pi$ el valor de Λ es 1, y el de Σ, 1, 0, -1. Entonces $\Omega = 2, 1, 0$ y los estados tendrían los símbolos de término $^3\Pi_2$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_0$.

Los estados Σ para $\Lambda = 0$ se describen sea por Σ^+ o por Σ^-, dependiendo del comportamiento de la función de onda ante una reflexión en el plano que contiene el eje internuclear. En esta operación la función de onda Σ^+ es invariante, mientras que la función de onda Σ^- cambia de signo al reflejarse en este plano. Se añade entonces un subíndice a la derecha de los símbolos de término de las moléculas diatómicas homonucleares, g o u; g si la función de onda es invariante, y u, si cambia de signo cuando todas las coordenadas electrónicas están sujetas a inversión respecto al centro de simetría.

Por tanto, las clases de funciones permitidas para las moléculas diatómicas son:

	Homonucleares		*Heteronucleares*
$\Lambda = 0$	$\Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^+, \Sigma_u^-$		Σ^+, Σ^-
$\Lambda = 1$	Π_g	Π_u	Π
$\Lambda = 2$	Δ_g	Δ_u	Δ

Las reglas de selección son:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1, \qquad \Delta S = 0.$$

Por consiguiente, las transiciones deben suceder dentro del sistema singulete, o dentro del sistema triplete, etc.

Entre los estados Σ^+ y Σ^-, las transiciones permitidas son

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+ \qquad \text{y} \qquad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-.$$

La transición $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ está prohibida. Para moléculas homonucleares está permitida la transición $g \leftrightarrow u$; las transiciones $g \leftrightarrow g$ y $u \leftrightarrow u$ están prohibidas. Estos requisitos restringen también los cambios en el número cuántico rotacional en $\Delta J = \pm 1$. No hay restricciones al cambio en el número cuántico vibracional.

Si despreciamos la interacción entre los distintos modos, la energía de la molécula puede escribirse como la suma de la energía electrónica, la energía vibracional y la energía rotacional.

$$E = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}. \tag{25.37}$$

La expresión para el número de onda en un cambio entre estados es

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{\Delta E_{\text{elec}}}{hc} + \frac{\Delta E_{\text{vib}}}{hc} + \frac{\Delta E_{\text{rot}}}{hc}. \tag{25.38}$$

El número de onda asociado a la transición puede escribirse como la suma de números de onda para cada tipo de transición:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{elec}} + \tilde{\nu}_{\text{vib}} + \tilde{\nu}_{\text{rot}}. \tag{25.39}$$

Considérense dos estados electrónicos entre los que se permite una transición; las dos curvas de la figura 25.9 muestran la variación de la energía electrónica de estos dos estados en función de la distancia internuclear. Los niveles de energía vibracional se muestran como líneas horizontales y están rotulados con los números cuánticos vibracionales. Además, a cada nivel vibracional están asociados niveles rotacionales muy próximos; éstos sólo se muestran cerca del nivel más bajo de cada estado.

Si examinamos la absorción de un cuanto por una molécula que se encuentra en el estado 1 con número cuántico vibracional cero, entonces la transición debe ocurrir a lo largo de la línea vertical *ab*. Esto es exigido por el principio de Franck-Condon, que establece que las transiciones electrónicas ocurren en intervalos de tiempo muy cortos comparados con el tiempo requerido por los núcleos para moverse apreciablemente. Esto requiere que la transición sea «vertical» (r es constante).

Como no hay regla de selección para Δv, el salto ocurrirá con mayor probabilidad entre aquellas posiciones en las cuales la función de onda vibracional tenga su mayor valor. Para el estado fundamental, esta posición se encuentra en el punto medio de la vibración, el punto *a*. Para los estados excitados, la función de onda tiene sus mayores valores cerca de los extremos de la vibración. En la figura está dibujado el cuadrado de la función de onda vibracional para los estados más bajos. Debido a esto, la transición probable del estado fundamental (curva inferior, $v = 0$) es al nivel vibracional, $v' = 4$; esto es más próximo al punto donde la línea vertical que sale de *a* interseca la superficie de energía del estado superior en el punto *b*. Otras transiciones probables son de $v = 1$ a $v' = 0$ y de $v = 3$ a $v' = 1$. Ocurren también otras transiciones pero con probabilidad un tanto menor. Por ejemplo, ocurren todas las transiciones de $v = 0$ a $v' = 0, 1, 2, 3, 5$ y mayores, además de la de 0 a 4 que se muestra en la figura.

La frecuencia del cuanto absorbido corresponde a la diferencia de energía representada por la línea vertical. Un sistema que se origine en el estado vibracional fundamental, $v = 0$, puede partir de cualquiera de los múltiples estados rotacionales asociados con $v = 0$

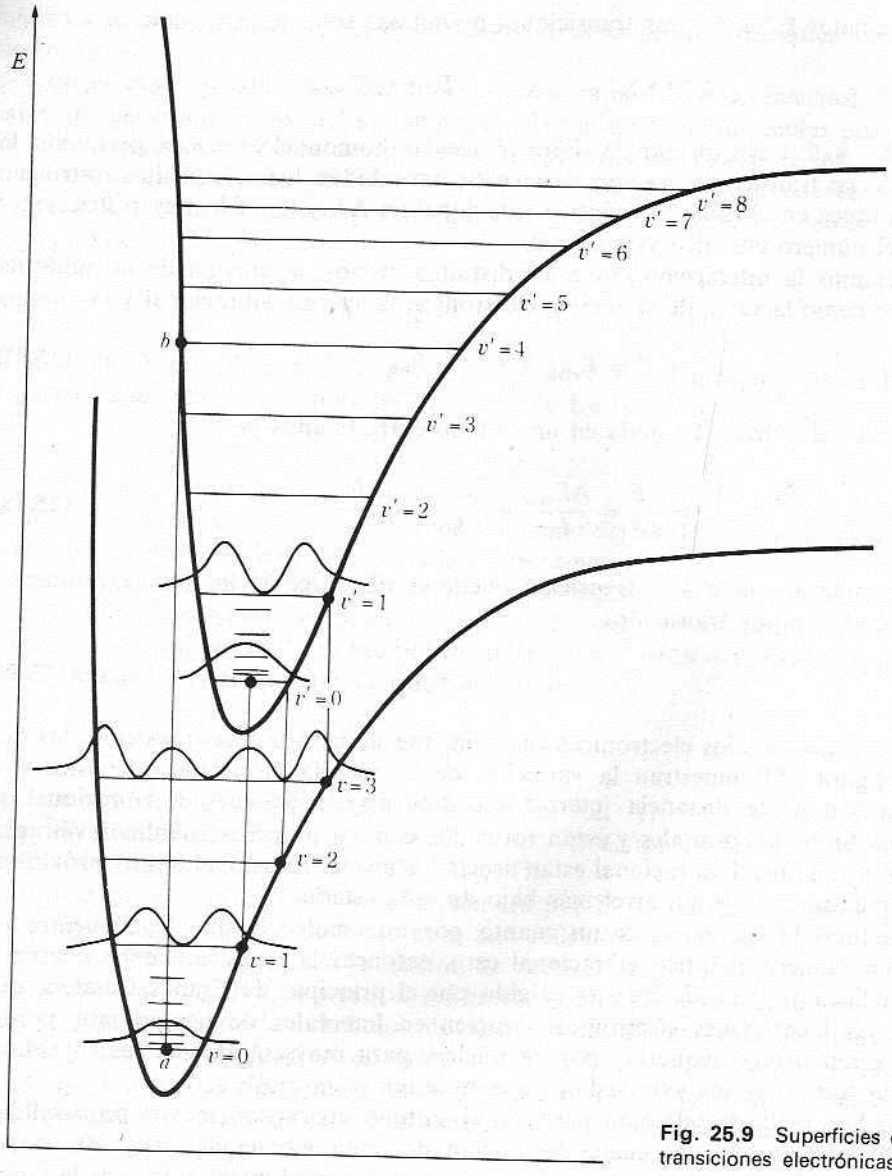


Fig. 25.9 Superficies de energía para transiciones electrónicas.

y terminar en cualquiera de los dos estados rotacionales compatibles con la regla de selección, $\Delta J = \pm 1$, en el estado electrónico y vibracional superior. Por tanto, se absorbe un gran número de frecuencias. Este grupo de líneas muy próximas se denomina *banda electrónica*. En cualquier conjunto de moléculas hay algunas en diversos estados vibracionales; por lo que pueden ocurrir transiciones entre cualquier estado vibracional de un estado electrónico bajo a cualquier nivel del estado más alto que concuerde adecuadamente. Cada una de estas transiciones posibles produce una banda; el conjunto de estas bandas se denomina *sistema de bandas*. Si a esto añadimos el hecho de que hay varios estados electrónicos, y no sólo dos, entre los cuales pueden ocurrir transiciones. El resultado es que el espectro electrónico de una molécula consta de varios sistemas de bandas. Mediante el análisis detallado de las longitudes de onda de las líneas del espectro podemos calcular las curvas de energía para los diversos estados electrónicos como funcio-

nes de r, las distancias internucleares, las constantes de fuerza de las vibraciones y las energías de enlace.

La figura 25.10 muestra esquemáticamente las líneas de absorción que tienen su origen en el nivel $v = 0$, en el estado electrónico fundamental; no se muestra la banda rotacional que hay alrededor de cada una de estas líneas. Si ésta se corresponde con la figura 25.9, entonces, según nuestro argumento, la transición $0 \rightarrow 4$ debe ser la más intensa, decreciendo la intensidad de las otras líneas a ambos lados de esta transición. Obsérvese que las diferencias entre las frecuencias se hacen menores conforme v' aumenta y que existe un límite de convergencia para altas frecuencias.

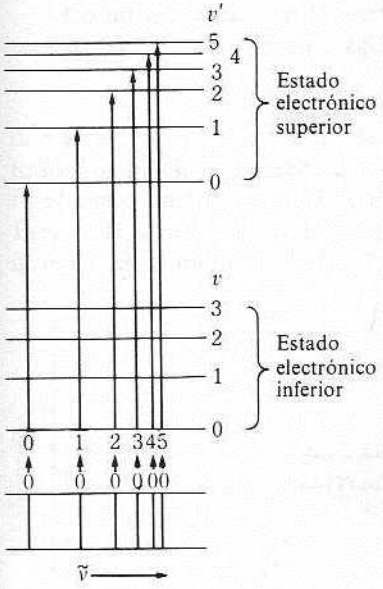


Figura 25.10

El punto importante en relación con el espectro electrónico es la información que obtenemos acerca de cada vibración de la molécula, aun cuando la frecuencia fundamental de esa vibración pudiera no aparecer en el espectro de infrarrojo. Por ejemplo, la frecuencia vibracional de las moléculas diatómicas homonucleares no aparece en el infrarrojo, ya que no hay momento dipolar oscilatorio; las bandas resultantes de esa vibración aparecen en el espectro electrónico.

Las energías implicadas en las transiciones electrónicas son comparativamente grandes, así que las bandas y los sistemas de bandas aparecen en las regiones visible y ultravioleta del espectro; por ejemplo, el color violeta del yodo se debe a una transición electrónica (véase Fig. 25.11).

25.10 ESPECTROS ELECTRONICOS DE MOLECULAS POLIATOMICAS

El espectro electrónico de una molécula poliatómica no lineal es muy complicado. Además de los tres modos de rotación con momentos de inercia distintos, hay $3N - 6$ modos de vibración. Mientras algunos de estos pueden estar prohibidos en el espectro infrarrojo o en el Raman debido a la simetría, no hay ninguna regla que prohiba su aparición en el espectro electrónico, a consecuencia de lo cual es extraordinariamente complejo. Para nues-

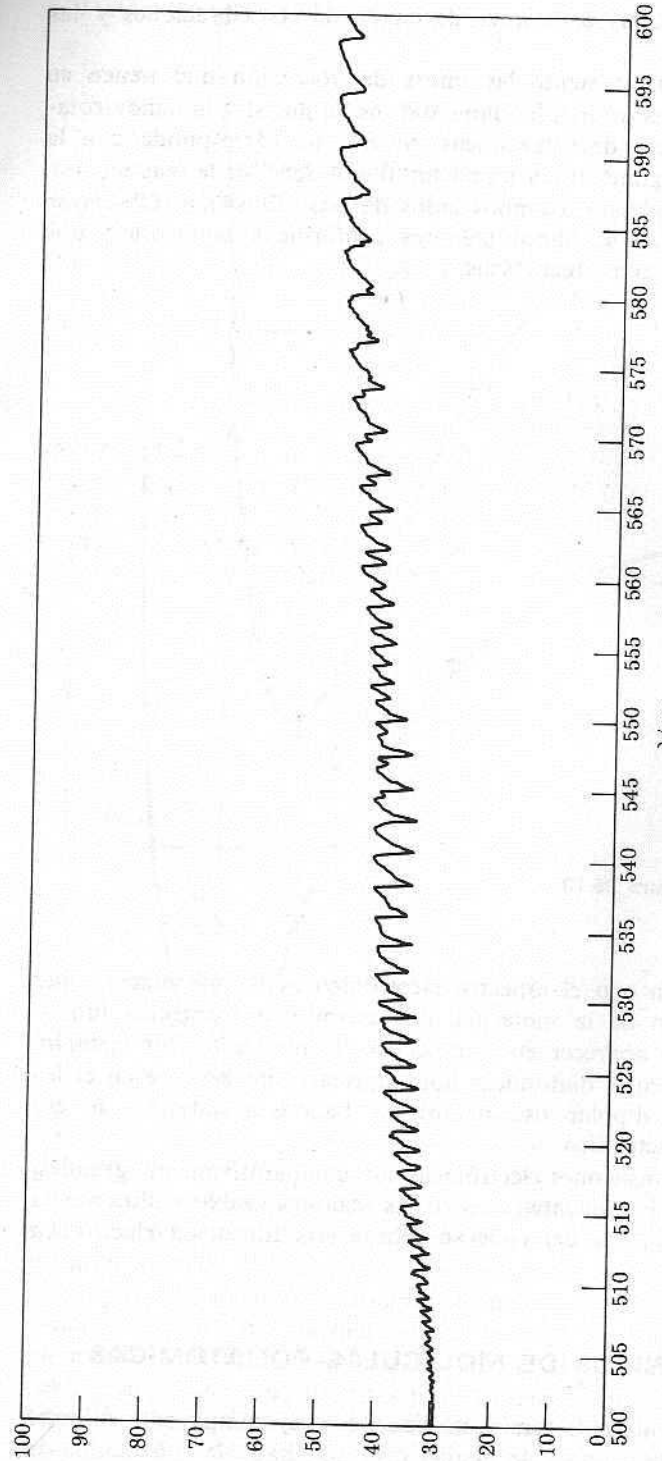


Fig. 25.11 Espectro electrónico del I_2. (Por cortesía del profesor Raj Khanna y el doctor David Stranz, Universidad de Maryland.)

tros propósitos bastará con mencionar unos pocos aspectos fundamentales y presentar un ejemplo.

Las funciones de onda y los niveles en moléculas poliatómicas están descritos en función de su simetría (véanse Secs. 23.14 y 23.16.2). Por ejemplo, si consideramos la molécula de agua, su simetría requiere que cualquier función de onda molecular sea invariante o cambie sólo de signo ante cualquier operación de simetría. Este requisito restringe en gran medida la forma de las funciones de onda. Estas funciones de onda pueden ser sólo de cuatro tipos (designados por las letras a_1, a_2, b_1 y b_2) cada uno de los cuales pertenece a una especie de simetría determinada. Las propiedades de simetría de cada tipo se resumen en la tabla de caracteres del grupo C_{2v} (Tabla 23.5).

Como indicamos en la sección 23.16.2, la configuración electrónica del estado fundamental para la molécula de agua es

$$K(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2,$$

donde a_1, b_1 y b_2 denotan la especie de simetría de los orbitales moleculares. Como todos los niveles contienen dos electrones, la función de onda global para la molécula es totalmente simétrica y se describe mediante el símbolo $^1A_1$ (que se lee «singulete A uno»). Este es el símbolo de término para el estado fundamental; el índice superior del lado izquierdo es la multiplicidad del estado.

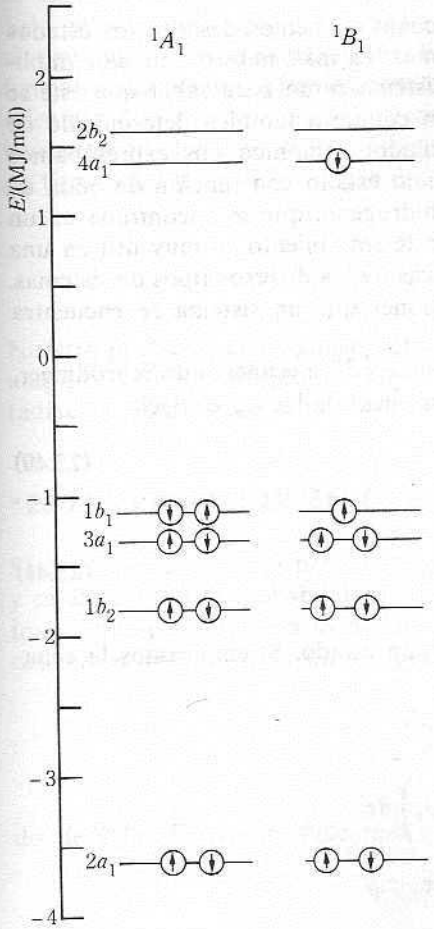


Fig. 25.12 Configuraciones del estado básico $^1A_1$ y del primer estado $^1B_1$ de la molécula de H_2O.

La configuración del estado excitado más bajo para el agua es

$$H_2O \qquad K(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1(4a_1)^1,$$

en la cual se ha pasado un electrón del nivel $(1b_1)$ al nivel $(4a_1)$ (véase Fig.12). La simetría de este estado es B_1. Como ahora los electrones pueden estar pareados o no pareados, este estado puede ser $^1B_1$ ó $^3B_1$. El estado $^3B_1$ tiene menor energía que el estado $^1B_1$ pero, desde luego, la transición singulete-triplete de $^1A_1$ a $^3B_1$ está prohibida por el espín.

Las propiedades de simetría también permiten establecer reglas de selección para las transiciones entre los estados. Para el grupo C_{2v}, las transiciones entre estados a_1 y a_2 y entre estados b_1 y b_2 están prohibidas. Todas las demás están permitidas. Así pues, la transición entre $^1A_1 \leftrightarrow {}^1B_1$ está permitida tanto por el espín como por la simetría, y es un modo de absorción posible para el agua. Esta transición conlleva una gran diferencia de energía; a este respecto, cabe notar que la absorción electrónica de mayor longitud de onda en agua está en la región entre 150 y 180 nm de la zona ultravioleta en el vacío.

*25.11 DESCRIPCION MECANICO-CUANTICA DE SISTEMAS DEPENDIENTES DEL TIEMPO

Hasta ahora, en nuestro tratamiento de la mecánica cuántica, hemos descrito los estados estacionarios o independientes del tiempo de los sistemas. Es más, nuestro lenguaje implicaba que teníamos suficiente información acerca del sistema como para saber que éste se encontraba en un estado determinado descrito por un conjunto también determinado de números cuánticos. Por ejemplo, en el caso del oscilador armónico nos expresábamos como si supiéramos que el oscilador estaba en el v-ésimo estado con función de onda ψ_v y energía $E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu$; o, en el caso del átomo de hidrógeno, que se encontraba en un estado descrito por el conjunto de números n, l, m. Este tratamiento es muy útil en una primera exposición de las propiedades mecánico-cuánticas de los diversos tipos de sistemas. Sin embargo, no tenemos ninguna razón para presuponer que un sistema se encuentra en un estado cuántico determinado.

Habiendo obtenido el conjunto de soluciones particulares de la ecuación de Schrödinger, el conjunto ψ_n, la solución general es una combinación lineal de las ψ_n, es decir,

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n. \tag{25.40}$$

La condición de normalización es

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1. \tag{25.41}$$

Esta es la probabilidad total de hallar al sistema en algún estado. Si empleamos la ecuación (25.40) en la (25.41), tenemos

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi^* \psi \, d\tau \\ &= \int \left(\sum_m a_m^* \psi_m^* \right) \left(\sum_n a_n \psi_n \right) d\tau \\ &= \sum_m \sum_n a_m^* a_n \int \psi_m^* \psi_n \, d\tau. \end{aligned}$$

Debido a que las soluciones particulares son ortonormales, tenemos

$$\int \psi_m^* \psi_n \, d\tau = \delta_{mn}, \tag{25.42}$$

así que

$$1 = \sum_m \sum_n a_m^* a_n \delta_{mn}.$$

La suma sobre m da

$$1 = \sum_n a_n^* a_n = \sum_n |a_n|^2. \tag{25.43}$$

La ecuación (25.43) indica que la suma de los cuadrados de los valores absolutos de los coeficientes a_n en la serie de la ecuación (25.40) es uno. La manera en que obtuvimos la ecuación (25.43) exige que interpretemos el lado derecho como una suma de probabilidades. Por consiguiente, interpretamos $|a_n|^2$ como la probabilidad de encontrar al sistema en el estado descrito por ψ_n. De acuerdo con la ecuación (25.43), la probabilidad total de encontrar al sistema en uno u otro de sus estados propios es uno.

Por ejemplo, supongamos $|a_k|^2 = 1$, y $|a_n|^2 = 0$ para toda $n \neq k$. Entonces el sistema se encuentra en el estado k y está descrito de la forma más completa posible por ψ_k. Esta es la terminología citada antes y que hemos empleado hasta ahora. Por otro lado, si pensamos en transiciones que llevan al sistema de un estado a otro, las a_n son funciones del tiempo, $a_n(t)$. Supongamos que a $t = 0$ el sistema se encuentra en el estado k, mientras que en un tiempo posterior, t, hay cierta probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado m, como resultado de las transiciones que ocurren en el intervalo de tiempo t. La situación puede describirse escribiendo

$$\begin{array}{lll} |a_k(0)|^2 = 1 & & |a_k(t)|^2 < 1 \\ |a_m(0)|^2 = 0 & (m \neq k) & |a_m(t)|^2 > 0. \end{array}$$

Nuestro problema es descubrir cómo dependen del tiempo estos coeficientes, $a_n(t)$. Ya que una de las formas en que ocurren las transiciones es mediante la absorción o emisión de radiación, este problema es fundamental para cualquier análisis de espectroscopia.

*25.12 VARIACION EN EL ESTADO DE UN SISTEMA CON EL TIEMPO

Si en el tiempo cero, la probabilidad de que el sistema esté en el n-ésimo estado es uno, y en el tiempo t la probabilidad de que el sistema esté en el estado m-ésimo es $|a_m(t)|^2$, entonces nuestro problema es descubrir cómo cambia el coeficiente a_m con el tiempo si el sistema es irradiado con un haz de luz. En esta situación puede demostrarse que

$$\frac{da_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \int \Psi_m^{0*} \mathbf{H}' \Psi_n^0 \, d\tau, \tag{25.44}$$

donde Ψ_m^0 y Ψ_n^0 son las funciones de onda dependientes del tiempo,

$$\Psi_n^0(x, y, z, t) = \psi_n^0(x, y, z) e^{-iE_n t/\hbar}, \tag{25.45}$$

y $\mathbf{H}'$ es el operador correspondiente a la energía de interacción de las cargas en la molécula con el campo eléctrico asociado a la onda de luz incidente.

El campo eléctrico oscilante asociado a la onda incidente desplaza ligeramente las cargas en la molécula. Este desplazamiento en la dirección x corresponde a una energía dada por $E_x(\Sigma e_j x_j) = \mu_x E_x$, donde E_x es la componente del campo eléctrico en la dirección x y $\mu_x = \Sigma e_j x_j$ es el momento dipolar inducido en la dirección x. La suma es para todas las cargas, e_j, multiplicadas por sus desplazamientos en la dirección x, x_j. Como el campo es oscilante, tenemos $E_x = E_x^0 \cos \omega t$, donde $\omega = 2\pi\nu$ es la frecuencia angular de la onda de luz y E_x^0 es la amplitud de la componente x del campo. El efecto total de la energía de la onda de luz incluye los efectos en las direcciones y y z también y está dado por

$$\mathbf{H}' = (\mu_x E_x^0 + \mu_y E_y^0 + \mu_z E_z^0) \cos \omega t. \tag{25.46}$$

La ecuación (25.44) muestra cómo dependen los coeficientes a_m del tiempo al proporcionar una expresión para la derivada (da_m/dt). A partir de esta ecuación podemos obtener una expresión para $a_m(t)$.

De acuerdo con la ecuación (25.46), el primer término en $\mathbf{H}'$ es proporcional a μ_x. Como la integral de la ecuación (25.44) es sólo sobre coordenadas, los factores dependientes del tiempo en $\mathbf{H}'$ y en las funciones de onda pueden sacarse de la integral. Así vemos que las integrales de la ecuación (25.44) son proporcionales a integrales del tipo

$$(\mu_x)_{mn} = \int \psi_m^{0*} \mu_x \psi_n^0 \, d\tau, \qquad (\mu_y)_{mn} = \int \psi_m^{0*} \mu_y \psi_n^0 \, d\tau, \qquad (\mu_z)_{mn} = \int \psi_m^{0*} \mu_z \psi_n^0 \, d\tau. \tag{25.47}$$

Estas integrales se denominan del momento de transición. Definimos la cantidad μ_{mn}^2 por

$$\mu_{mn}^2 = |(\mu_x)_{mn}|^2 + |(\mu_y)_{mn}|^2 + |(\mu_z)_{mn}|^2. \tag{25.48}$$

Si resolvemos la ecuación (25.44) con la condición de que a $t = 0$ el sistema se encontraba en el estado n, obtendremos finalmente el resultado

$$|a_m(t)|^2 = \frac{\rho(\nu_{mn})\mu_{mn}^2 t}{6\epsilon_0 \hbar^2}, \tag{25.49}$$

donde $\rho(\nu_{mn})$ es la densidad de radiación a la frecuencia ν_{mn} definida por $h\nu_{mn} = |E_m - E_n|$ y ϵ_0 es la permitividad del vacío.

La probabilidad de transición del estado n al m por unidad de tiempo está dada por

$$\frac{\rho(\nu_{mn})\mu_{mn}^2}{6\epsilon_0 \hbar^2} = B_{nm}\rho(\nu_{mn}), \tag{25.50}$$

donde

$$B_{mn} = \frac{\mu_{mn}^2}{6\epsilon_0 \hbar^2} \tag{25.51}$$

es el coeficiente de absorción de Einstein para la radiación de frecuencia ν_{mn}. La ecuación (25.49) es un resultado fundamental, crucial para la comprensión de la espectroscopia.

Para un sistema que al tiempo $t = 0$ se encontraba en el estado n, en presencia de un haz de luz a un tiempo posterior t, la probabilidad de encontrar al sistema en el estado m está dada por el valor de $|a_m(t)|^2$ en la ecuación (25.49). Esta probabilidad es

proporcional a t. También es proporcional a la densidad de energía, $\rho(\nu_{mn})$, del haz de luz a la frecuencia que se «ajusta» a la transición de n a m; $\nu_{mn} = |E_m - E_n|/h$. Si el haz de luz contiene sólo una pequeña fracción con ν_{mn}, entonces $\rho(\nu_{mn})$ será pequeño y la probabilidad de transición de n a m también. Pero lo más importante es que la probabilidad de encontrar al sistema en el estado m es proporcional al cuadrado del valor absoluto del *momento de transición*, μ_{mn}. Esta última dependencia es la base de las *reglas de selección* que gobiernan la presencia o ausencia de líneas en un espectro. Si $\mu_{mn} = 0$, entonces la transición del estado n al estado m es una *transición prohibida*.

*25.13 REGLAS DE SELECCION PARA EL OSCILADOR ARMONICO

Consideremos una molécula diatómica que tiene un momento dipolar debido a las cargas efectivas $-q$ y $+q$ separadas por una distancia r; entonces $\mu = qr$; reescribimos esto como

$$\mu = q(r_e + r - r_e) = qr_e + q(r - r_e);$$

$$\mu = \mu_e + q(r - r_e), \tag{25.52}$$

donde μ_e es el momento dipolar que tendría la molécula si las cargas estuvieran en reposo a la separación de equilibrio r_e, y el término $q(r - r_e)$ es la variación del momento dipolar debido a la variación en r. Podemos considerar esta expresión como los primeros dos términos de un desarrollo de la serie de Taylor de μ en función de $r - r_e$; esto es,

$$\mu = \mu_e + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_e}(r - r_e).$$

Entonces, tomando r en la dirección del campo, las integrales de momento de transición para el dipolo tienen la forma

$$\mu_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^{0*}\left[\mu_e + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_e}(r - r_e)\right]\psi_n^0\, dr,$$

$$\mu_{mn} = \mu_e \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^{0*}\psi_n^0\, dr + \left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_e} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^{0*}(r - r_e)\psi_n^0\, dr. \tag{25.53}$$

Como $m \neq n$, la primera integral es cero porque ψ_m^0 y ψ_n^0 son ortogonales. Las funciones del oscilador armónico normalizadas están dadas por la ecuación (21.42),

$$\psi_n^0 = \left(\frac{1}{\beta\sqrt{\pi}\,2^n n!}\right)^{1/2} H_n(\xi)e^{-\xi^2/2} = \frac{A_n}{\beta^{1/2}} H_n(\xi)e^{-\xi^2/2}, \tag{25.54}$$

donde $\xi = (r - r_e)/\beta$. Usando este valor en la ecuación (25.53), obtenemos

$$\mu_{mn} = \beta\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_e} A_m A_n \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi)\xi H_n(\xi)e^{-\xi^2}\, d\xi.$$

Para calcular esta integral empleamos la relación de recurrencia de la ecuación (21.49); esto es,

$$\xi H_n(\xi) = nH_{n-1}(\xi) + \tfrac{1}{2}H_{n+1}(\xi).$$

Esto lleva a μ_{mn} a la forma

$$\mu_{mn} = \beta\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_e} A_m A_n \left[n \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_{n-1}(\xi) e^{-\xi^2}\, d\xi + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_{n+1}(\xi) e^{-\xi^2}\, d\xi \right].$$

Pero, según la ecuación (21.47),

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_{n-1}(\xi) e^{-\xi^2}\, d\xi = \frac{\delta_{m,n-1}}{A_m A_{n-1}},$$

y

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) H_{n+1}(\xi) e^{-\xi^2}\, d\xi = \frac{\delta_{m,n+1}}{A_m A_{n+1}}.$$

Para μ_{mn}, esto da

$$\mu_{mn} = \beta\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_e} \left[n \frac{A_n}{A_{n-1}} \delta_{m,n-1} + \frac{1}{2} \frac{A_n}{A_{n+1}} \delta_{m,n+1} \right].$$

Usando el valor de A_n de la ecuación (25.54), encontramos que

$$\mu_{mn} = \beta\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_e} \left[\sqrt{\frac{n}{2}}\, \delta_{m,n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\, \delta_{m,n+1} \right]. \tag{25.55}$$

Cuando $m = n + 1$, el sistema realiza la transición $n \to n + 1$, así que se absorbe radiación;

$$\mu_{n+1,n}^2 = \frac{\beta^2}{2}\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_e}^2 (n + 1), \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{25.56}$$

Cuando $m = n - 1$, el estado final m tiene menor energía que el estado inicial n, así que se emite radiación *(emisión estimulada)*. La onda de luz incidente estimula a una molécula excitada para que emita radiación. Tenemos

$$\mu_{n-1,n}^2 = \frac{\beta^2}{2}\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_e}^2 n, \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{25.57}$$

Obsérvese que el menor valor posible de n en esta última fórmula es $n = 1$.

La regla de selección para el oscilador armónico [Ec. (25.55)] requiere que $\Delta n = \pm 1$. Considerando la influencia de un haz de luz, el oscilador armónico realiza transiciones sólo a los estados inmediatos al estado original. La existencia de reglas de selección simplifica enormemente la interpretación de los espectros.

El otro requisito en la transición es que la derivada $(d\mu/dr)_{r_e}$ sea distinta de cero. Que una molécula tenga o no momento dipolar carece de importancia; el momento dipolar *debe cambiar cuando hay vibración.* Por ejemplo, la molécula de HCl tiene un momento dipolar permanente, y cuando vibra, el momento dipolar cambia. La molécula por consiguiente tiene $(d\mu/dr) \neq 0$ y exhibe un espectro vibracional. En contraste, consideremos la molécula de CO_2, que no tiene momento dipolar permanente debido a la distribución simétrica de las cargas negativas y positivas; en la vibración simétrica (véase Fig. 25.3), la simetría de las cargas no está distribuida y el momento dipolar es cero en

esa vibración. Por tanto, $d\mu/dr = 0$ y esta vibración no aparece en el espectro. En la vibración de alargamiento asimétrico se destruye la simetría. El momento dipolar cambia durante esta vibración y, por tanto, esta vibración aparece en el espectro. En las dos vibraciones de flexión restantes (degeneradas, ya que solo se distinguen en el plano en el que ocurren) la simetría se destruye y el momento dipolar varía durante la vibración. Estas vibraciones aparecen en el espectro.

*25.14 REGLAS DE SELECCION Y SIMETRIA

Para un sistema en el estado n, la ecuación (25.49) muestra que la probabilidad de encontrarlo en el estado m en un tiempo posterior es proporcional a μ_{mn}^2. El momento de transición, μ_{mn}, tiene componentes dadas por integrales del tipo

$$(\mu_x)_{mn} = q \int \psi_m^{0*} x \psi_n^0 \, d\tau, \tag{25.58}$$

donde x puede representar cualquiera de las coordenadas x, y o z. A partir de consideraciones sobre la simetría del sistema, con frecuencia podemos identificar las combinaciones de m y n para las cuales la integral será distinta de cero. Estas combinaciones de m y n son las transiciones «permitidas» para el sistema. Si la integral es cero para una combinación particular de n y m, la transición tiene una probabilidad de ocurrir igual a cero; es una transición «prohibida». Como hemos visto en secciones anteriores mediante cálculos detallados, la ecuación (25.58) proporciona las bases para establecer *reglas de selección*. Las reglas de selección determinan el tipo de estados entre los cuales pueden ocurrir o no transiciones.

A partir de la simetría podemos establecer una regla de selección general con un mínimo de cálculos. Para empezar, consideramos una función de onda general, $\psi(x, y, z)$ para cualquier sistema junto con la integral para la probabilidad total de encontrar la partícula,

$$\int \psi^*(x, y, z)\psi(x, y, z) \, d\tau = 1. \tag{25.59}$$

Como la integral de la ecuación (25.59) es una cantidad física real, su valor no puede depender de la orientación del sistema de coordenadas. En consecuencia, el integrando, $\psi^*\psi$, debe ser invariante ante transformaciones del sistema de coordenadas. Esta invariancia puede obtenerse sólo si ψ es invariante o nada más cambia de signo ante transformaciones del sistema de coordenadas.

Supóngase que sometemos el sistema a la operación de *inversión*, simbolizada por el operador **i**, que invierte la dirección de los tres ejes. Esta operación tan sólo cambia el signo de todas las coordenadas; así,

$$\mathbf{i}\psi(x, y, z) = \psi(-x, -y, -z).$$

Si operamos sobre el integrando de la ecuación (25.59), obtenemos

$$\begin{aligned}\mathbf{i}[\psi^*(x, y, z)\psi(x, y, z)] &= [\mathbf{i}\psi^*(x, y, z)][\mathbf{i}\psi(x, y, z)] \\ &= \psi^*(-x, -y, -z)\psi(-x, -y, -z).\end{aligned}$$

Si el integrando ha de mantenerse sin cambio en esta operación, está claro que lo más que puede pasarle a la función de onda es que cambie de signo. Entonces, tenemos las dos posibilidades a las que nos referíamos anteriormente:

$$\mathbf{i}\psi_g(x, y, z) = \psi_g(-x, -y, -z) = \psi_g(x, y, z), \qquad \text{(simétrica)}$$

$$\mathbf{i}\psi_u(x, y, z) = \psi_u(-x, -y, -z) = -\psi_u(x, y, z), \qquad \text{(antisimétrica)}$$

y de manera similar para el complejo conjugado. En el primer caso, se dice que la función es simétrica ante la inversión o que es una función «par»; en el segundo caso, la función de onda es antisimétrica ante la inversión o es una función «impar». Se emplean los subíndices g y u (de las iniciales del alemán: *gerade* = par, *ungerade* = impar) para describir estos dos tipos de funciones de onda.

Si se aplica la operación de inversión al integrando de la integral del momento de transición en la ecuación (25.58), observamos que la coordenada x (o y o z) es una función impar; $\mathbf{i}x = -x$. Así, si $\psi_m^* x \psi_n$ ha de ser invariante ante la inversión, el producto $\psi_m^* \psi_n$ debe ser una función impar. Esto sólo puede suceder si ψ_m es par y ψ_n es impar, o viceversa. Entonces tenemos el importante resultado de que se permiten transiciones sólo entre estados impares y pares, $g \leftrightarrow u$. Las transiciones entre dos estados impares, $u \leftrightarrow u$, o entre dos estados pares $g \leftrightarrow g$, están prohibidas. Esta es una regla de selección fundamental para la radiación dipolar. Si el sistema contiene varias partículas, el argumento no se altera y lleva al mismo resultado.

Si tratamos de aplicar esta regla al caso del oscilador armónico simple, escribimos la integral del momento de transición

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi)\xi H_n(\xi)e^{-\xi^2}\, d\xi.$$

Aplicando el operador de inversión al polinomio de Hermite, resulta en $\mathbf{i}H_n(\xi) = H_n(-\xi) = (-1)^n H_n(\xi)$. Esta última igualdad es una de las propiedades de los polinomios de Hermite y puede obtenerse fácilmente a partir de la definición de la ecuación (21.46). Así, $H_n(\xi)$ es par o impar según sea n par o impar. Por consiguiente, el número cuántico debe cambiar de par a impar o de impar a par en una transición permitida. La evaluación detallada de la integral (Sec. 25.13) empleando la fórmula de recurrencia para los polinomios de Hermite muestra que la integral es cero a menos que $m = n \pm 1$. La regla de selección suele escribirse como $\Delta n = \pm 1$.

Para obtener las reglas de selección para el rotor rígido debemos ver la simetría del problema con mayor detalle. El rotor está descrito por los dos ángulos θ y ϕ y por una función de onda que tiene la forma (omitiendo las constantes de normalización)

$$\psi_{J,m} = P_J^m(\cos\theta)e^{im\phi}. \qquad \textbf{(25.60)}$$

Supóngase que fijamos la dirección del eje z y escogemos la posición de los ejes x e y de manera que quede establecido el ángulo ϕ. Entonces, queda claro que si rotamos los ejes x e y alrededor del eje z a una nueva posición que cambia ϕ a $\phi + \alpha$ en el nuevo sistema de coordenadas, nada cambia físicamente. Simbolizamos esta operación de rotación por $\mathbf{C}_\alpha$. Esta operación no afecta en lo más mínimo a θ. Examinando el efecto sobre la función $e^{im\phi}$ encontramos

$$\mathbf{C}_\alpha e^{im\phi} = e^{im(\phi+\alpha)} = e^{im\alpha}e^{im\phi}. \qquad \textbf{(25.61)}$$

De manera similar, para el complejo conjugado, $e^{-im\phi}$:

$$\mathbf{C}_\alpha e^{-im\phi} = e^{-im\alpha}e^{-im\phi}. \tag{25.62}$$

Para encontrar el efecto de $\mathbf{C}_\alpha$ sobre $x = r \operatorname{sen}\theta \cos\phi$ e $y = r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$, formamos la suma y la diferencia de x e iy; como $\cos\phi + i \operatorname{sen}\phi = e^{i\phi}$, tenemos

$$x + iy = r \operatorname{sen}\theta e^{i\phi},$$
$$x - iy = r \operatorname{sen}\theta e^{-i\phi}.$$

Entonces

$$\mathbf{C}_\alpha(x + iy) = r \operatorname{sen}\theta \mathbf{C}_\alpha e^{i\phi} = r \operatorname{sen}\theta e^{i(\phi+\alpha)} = (x + iy)e^{i\alpha},$$
$$\mathbf{C}_\alpha(x - iy) = (x - iy)e^{-i\alpha}.$$

Consideremos a continuación la combinación de integrales de momento de transición, definida por

$$\int \psi^*_{J',m'}(x + iy)\psi_{J,m}\, d\tau = \mu_x + i\mu_y.$$

Entonces

$$\mu_x + i\mu_y = r \int_0^\pi P_{J'}^{|m'|}(\cos\theta) \operatorname{sen}\theta P_J^{|m|}(\cos\theta) \operatorname{sen}\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} e^{-im'\phi}e^{i\phi}e^{im\phi}\, d\phi. \tag{25.63}$$

Consideremos la integral sobre ϕ de la ecuación (25.63); sea

$$I_{+1}(m', m) = \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'+1)\phi}\, d\phi.$$

Entonces

$$\mathbf{C}_\alpha I_{+1}(m', m) = \int_0^{2\pi} \mathbf{C}_\alpha e^{i(m-m'+1)\phi}\, d\phi = e^{i(m-m'+1)\alpha} I_{+1}(m', m).$$

Como la situación física requiere que esta integral sea independiente de α, debemos tener

$$\mathbf{C}_\alpha I_{+1}(m', m) = I_{+1}(m', m).$$

Se deduce que la integral será independiente de α sólo si $e^{i(m-m'+1)\alpha} = 1$, es decir, si $m - m' + 1 = 0$. Sea $\Delta m = m' - m$; entonces $\Delta m = +1$ para que la integral sea invariante ante la rotación. De manera similar, si consideramos la integral

$$I_{-1}(m', m) = \int_0^{2\pi} e^{i(m-m'-1)\phi}\, d\phi,$$

que aparecerá en la combinacón, $\mu_x - i\mu_y$, encontramos que la integral es invariante ante la rotación si $\Delta m = -1$. En el caso de la componente z de la integral del momento de transición, $z = r\cos\theta$; en consecuencia, z es independiente de ϕ y la integral

$$I_0(m', m) = \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\phi}\, d\phi$$

debe ser invariante con la rotación. Esta invariancia requiere $\Delta m = 0$.

Las reglas de selección sobre m pueden enunciarse brevemente: para las componentes x e y del momento de transición, $\Delta m = \pm 1$; para la componente z, $\Delta m = 0$.

La segunda consideración de simetría que surge es que la orientación del eje z no debe tener importancia. El eje z puede apuntar hacia arriba o hacia abajo; esto es equivalente a decir que las integrales deben ser independientes ante una reflexión en el plano horizontal, operación que simbolizamos mediante $\boldsymbol{\sigma}_h$. Esta operación cambia θ en $\pi - \theta$ o $\xi = \cos\theta$ en $\cos(\pi - \theta) = -\cos\theta = -\xi$. Las integrales para las componentes x e y del momento de transición tienen la forma

$$I_{x,y} = \int_0^{\pi} P_{J'}^{|m'|}(\cos\theta)\,\mathrm{sen}\,\theta P_J^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{sen}\,\theta\,d\theta = \int_{-1}^{1} P_{J'}^{|m'|}(\xi)(1-\xi^2)^{1/2}P_J^{|m|}(\xi)\,d\xi.$$

Si aplicamos el operador de reflexión horizontal a la integral, obtenemos

$$\boldsymbol{\sigma}_h I_{x,y} = \int_{-1}^{1} P_{J'}^{|m'|}(-\xi)[1-(-\xi)^2]^{1/2}P_J^{|m|}(-\xi)\,d\xi.$$

Pero $P_J^{|m|}(-\xi) = (-1)^{J-|m|}P_J^{|m|}(\xi)$. Usando esta relación, tenemos

$$\boldsymbol{\sigma}_h I_{x,y} = (-1)^{J'-|m'|+J-|m|}I_{x,y}.$$

Si reemplazamos $J' = J + \Delta J$ y $|m'| = |m| + \Delta|m|$, tenemos

$$\boldsymbol{\sigma}_h I_{x,y} = (-1)^{2J+\Delta J-2|m|-\Delta|m|}I_{x,y} = (-1)^{\Delta J-\Delta|m|}I_{x,y}.$$

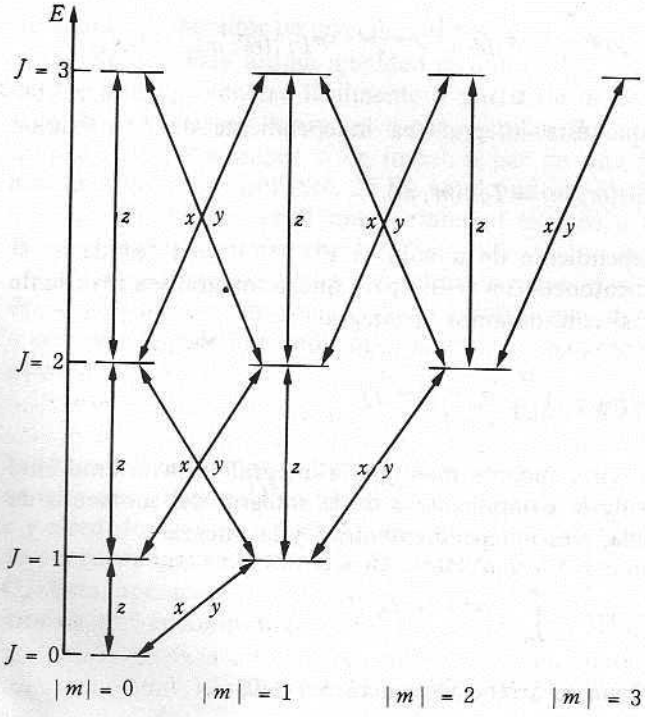


Fig. 25.13 Transiciones permitidas para el rotor rígido para varias polarizaciones.

Si $I_{x,y}$ debe ser invariante, $\Delta J - \Delta|m|$ debe ser un número par; como el requisito sobre $\Delta|m|$ para la componente x o y es $\Delta|m| = \pm 1$, se concluye que ΔJ debe ser impar. El cálculo detallado usando las fórmulas de recurrencia muestra que solamente $\Delta J = \pm 1$.

Para la componente z, $z = r\cos\theta$, y como debemos tener $|m'| = |m|$, la integral tiene la forma

$$I_z = \int_0^{\pi} P_{J'}^{|m|}(\cos\theta)\cos\theta P_J^{|m|}(\cos\theta)\,\mathrm{sen}\,\theta\,d\theta = \int_{-1}^{1} P_{J'}^{|m|}(\xi)\xi P_J^{|m|}(\xi)\,d\xi;$$

entonces,

$$\sigma_h I_z = \int_{-1}^{1} P_{J'}^{|m|}(-\xi)(-\xi)P_J^{|m|}(-\xi)\,d\xi = (-1)^{J'+|m|+1+J-|m|} I_z = (-1)^{\Delta J+1} I_z.$$

De nuevo esta relación exige que ΔJ sea impar para que la integral sea invariante ante la reflexión. Los cálculos detallados empleando la fórmula de recurrencia muestran que solamente $\Delta J = \pm 1$.

Los tipos de transiciones y las polarizaciones que las producen se muestran en la figura 25.13; el eje vertical representa la energía; el eje horizontal se utiliza simplemente para separar los valores de $|m|$ correspondientes a un valor particular de J.

*25.15 REGLAS DE SELECCION PARA EL ATOMO DE HIDROGENO

Las funciones de onda para el átomo de hidrógeno tienen la forma de un producto de una función radial (función de r únicamente) por las funciones del rotor rígido. Las reglas de selección para las funciones del rotor deben ser las mismas que las obtenidas anteriormente, es decir,

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta|m| = 0 \quad \text{(componente } z\text{)} \qquad \Delta|m| = \pm 1 \quad \text{(componentes } x \text{ e } y\text{)}.$$

Por tanto, la única pregunta que queda concierne a las funciones radiales. La integral del momento de transición tiene la forma

$$\int_0^{\infty} R_{nl}(r) r R_{n'l'}(r) r^2\,dr.$$

Sin embargo, las funciones de la integral dependen sólo de r, que no se ve afectada por ninguna rotación de los ejes ni por las reflexiones en un plano. En conclusión, cualquiera de las operaciones de simetría dejará r y las funciones de r inalteradas.

Como la simetría no impone restricciones, no hay regla de selección para n, el número cuántico principal. Este resultado, obtenido de manera tan simple a partir de consideraciones de simetría, hubiera sido muy laborioso probarlo mediante la evaluación directa de las integrales del momento de transición.

*25.16 REGLAS DE SELECCION PARA MOLECULAS POLIATOMICAS

En el capítulo 23 se trataron las funciones de onda de la molécula de agua y se llegó a la conclusión de que podían clasificarse por medio de representaciones irreducibles, o especies de simetría, a las cuales pertenecen. Se mostró también cómo clasificar funciones tales

como x, y, z, xy, yz, xz, etc., según las especies de simetría. Las propiedades de simetría pueden utilizarse para establecer las reglas de selección para las transiciones espectrales.

Si las integrales del momento de transición

$$\int \psi_m^{0*} x \psi_n^0 \, d\tau, \qquad \int \psi_m^{0*} y \psi_n^0 \, d\tau, \qquad \int \psi_m^{0*} z \psi_n^0 \, d\tau$$

deben ser distintos de cero, entonces los integrandos deben ser invariantes ante todas las operaciones del grupo de simetría. Este requerimiento se cumplirá si, y sólo si, los integrandos pertenecen a la representación totalmente simétrica A_1. Podemos concluir que si el producto directo de las representaciones de ψ_m^{0*} y ψ_n^0 es igual a la representación de una de las coordenadas o la contiene, entonces el producto directo de $\psi_m^{0*}\psi_n^0$ con esa coordenada pertenecerá a la representación totalmente simétrica A_1. Empleando la tabla de caracteres (Tabla 23.5) para el grupo C_{2v}, podemos obtener los productos directos posibles entre las representaciones de ψ_m^{0*} y ψ_n^0. Estos productos se recogen en la forma de una tabla de multiplicación:

$\psi_m^* \backslash \psi_n$	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

Las coordenadas pertenecen a A_1, B_1 y B_2 siempre que aparece en la tabla A_1, B_1 o B_2; esa transición está permitida, ya que una de las integrales de momento de transición es distinta de cero. Donde aparece A_2, la transición está prohibida, ya que el producto directo de A_2 por cualquiera de las representaciones pertenecientes a las coordenadas no puede ser A_1. En conclusión, para la molécula de agua están prohibidas las transiciones

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \qquad \text{y} \qquad B_1 \leftrightarrow B_2$$

Todas las demás transiciones están permitidas.

PREGUNTAS

25.1 La aproximación de Born-Oppenheimer establece que la energía electrónica de una molécula diatómica depende solamente de su separación internuclear. Con esta información, bosquéjese y explíquese la posición relativa de los primeros niveles vibracionales para H_2 y D_2.

25.2 ¿Cómo excluyen las reglas de selección rotacionales la absorción a la frecuencia fundamental $\tilde{\nu}_0$ en un espectro de vibración-rotación de una diatómica?

25.3 Clasifíquense las siguientes moléculas en trompos esféricos, simétricos prolatos, simétricos oblatos o asimétricos: O_3, $AlCl_3$, NH_4^+, CH_2Cl_2, CH_3Br, $CHCl_3$, CCl_4.

25.4 ¿Cuál de las siguientes moléculas absorbe en el infrarrojo? I_2, HBr, CH_3Cl, CCl_4, SO_2, CS_2, NH_3.

25.5 ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene un espectro rotacional de microondas? H_2O, CS_2, CH_4, OCS, HC≡CH, Br_2, HBr.

25.6 ¿Cuál de las siguientes moléculas lineales tiene espectro vibracional Raman, pero no infrarrojo? O_2, CO_2, OCS, HCN, N_2, NO.

25.7 ¿Qué revelan los sobretonos y las bandas de combinación acerca de la anarmonicidad?

25.8 Enúnciese y analícese el principio de Franck-Condon e indíquese su importancia.

25.9 ¿Qué tipos de espectros dan información acerca de los estados vibracionales de moléculas diatómicas homonucleares?

25.10 Expónganse las transiciones de oscilador permitidas y prohibidas graficando los integrandos de las integrales del momento de transición μ_{mn} para dos parejas adecuadas de estados de oscilador.

25.11 Repítase la pregunta 25.10 para la integral del momento de transición I_z de un rotor.

PROBLEMAS

25.1 Los números de onda de las líneas rotacionales de HCl pueden ajustarse a la expresión

$$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 20{,}794(J+1) - 1{,}64 \times 10^{-3}(J+1)^3.$$

Calcúlense el momento de inercia de la molécula de $H^{35}Cl$ y la distancia internuclear. H = =1,007825 g/mol; ^{35}Cl = 34,96885 g/mol. Estímese la frecuencia vibracional de $H^{35}Cl$.

25.2 El átomo de yodo tiene una masa atómica de 126,9045 g/mol y el de hidrógeno una masa atómica de 1,007825 g/mol. Si la separación internuclear del HI es 160,4 pm, calcúlense el momento de inercia y la separación de las frecuencias rotacionales.

25.3 Calcúlense la posición del centro de masa, el momento de inercia y el espaciamiento entre las líneas rotacionales para cada una de las siguientes moléculas lineales. Las masas son ^{12}C = 12,0000; ^{14}N = 14,00307; ^{16}O = 15,99491; ^{1}H = 1,007825 g/mol.

a) La molécula asimétrica $N^-{=}N^+{=}O$, que tiene longitudes de enlace $N^-{=}N^+$ = 112,6 pm; y N=O = 119,1 pm.
b) La molécula simétrica O=C=O, que tiene C=O = 116,2 pm.
c) H—C≡C—C≡N, donde C—H = 105,7 pm; C≡C = 120,3 pm; C—C = 138,2 pm y C≡N = 115,7 pm.

25.4 La frecuencia de vibración fundamental de la molécula de $^{35}Cl_2$ es $1{,}6780 \times 10^{13}$ s^{-1}. Calcúlense las energías de los tres primeros niveles vibracionales y la constante de fuerza si $M(^{35}Cl)$ = = 34,96885 g/mol.

25.5 La constante de fuerza del $^{79}Br_2$ es 246,053 N/m; para ^{79}Br y ^{81}Br las masas (g/mol) son 78,9183 y 80,9163. Calcúlense las frecuencias vibracionales fundamentales y las energías de punto cero en $^{79}Br_2$, $^{79}Br^{81}Br$ y $^{81}Br_2$.

25.6 Las primeras cinco bandas vibracionales ($v = 0 \rightarrow 1,\ 0 \rightarrow 2,\ \ldots\ 0 \rightarrow 5$) para el $H^{35}Cl$ están centradas en los números de onda, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2886; 5668; 8347; 10 923; 13 397. Calcúlense la frecuencia fundamental de la molécula de HCl, la constante de anarmonicidad, la masa reducida y la constante de fuerza de la molécula. H = 1,007825 g/mol; ^{35}Cl = 34,96885 g/mol.

25.7 Un láser de argón-criptón con λ = 488,0 nm se emplea para observar el espectro Raman del benceno. Dos de los treinta modos de vibración normal para el benceno tienen las frecuencias $\tilde{\nu}_1/\text{cm}^{-1}$ = 3062 y $\tilde{\nu}_2/\text{cm}^{-1}$ = 992. ¿A qué longitudes de onda se observarán las líneas Raman para estas vibraciones?

25.8 Obtenga las reglas de selección para el espectro electrónico de

a) $C_2H_4(D_{2h})$; b) $NH_3(C_{3v})$; c) $BF_3(D_{3h})$.

25.9 Las masas atómicas (g/mol) son: H = 1,007825; D = 2,01410; ^{35}Cl = 34,96885; ^{37}Cl = 36,96590. La frecuencia de vibración fundamental en $H^{35}Cl$ es 2990,946 cm^{-1}.

a) Suponiendo que la constante de fuerza no cambia, calcúlense las masas reducidas y las frecuencias de vibración fundamentales en $H^{37}Cl$, $D^{35}Cl$ y $D^{37}Cl$.
b) La distancia internuclear es la misma (128,65 pm) para todos los compuestos siguientes. Calcúlense los momentos de inercia y la separación de las líneas rotacionales en $H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$, $D^{35}Cl$ y $D^{37}Cl$.

25.10 a) Calcúlese la integral de momento de transición para la partícula en una caja unidimensional.
b) ¿Cuál es la regla de selección para este sistema?

25.11 Muéstrese que para cualquier molécula lineal $I = \Sigma_i m_i(x_i^2 - X^2)$, donde X es la posición del centro de masa.

26

Fuerzas intermoleculares

26.1 INTRODUCCION

Dos partículas saturadas químicamente, como dos moléculas de metano o dos átomos de argón, están sometidas a fuerzas de atracción a medida que se aproximan. Las *fuerzas intermoleculares* son de origen eléctrico y, puesto que ocasionan el llamado comportamiento real de los gases y su licuación, suelen denominarse fuerzas de van der Waals. La energía de vaporización de un líquido nos suministra una medida adecuada de la intensidad de dichas fuerzas, ya que es la energía requerida para sacar las moléculas del líquido, donde se encuentran bastante próximas entre sí, y llevarlas a gas, donde están muy separadas. La energía de vaporización está relacionada de manera simple con el calor de vaporización del líquido a presión constante:

$$Q_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} = \Delta U_{\text{vap}} + p(\overline{V}_{\text{gas}} - \overline{V}_{\text{líq}}).$$

Aproximadamente, $\overline{V}_{\text{gas}} - \overline{V}_{\text{liq}} = \overline{V}_{\text{gas}} = RT/p$. De modo que $\Delta H_{\text{vap}} = \Delta U_{\text{vap}} + RT$. A la temperatura de ebullición normal, $\Delta H_{\text{vap}} = T_b \Delta S_{\text{vap}}$; por tanto, para ΔU_{vap} obtenemos $\Delta U_{\text{vap}} = T_b(\Delta S_{\text{vap}} - R)$. Para líquidos normales tenemos la regla de Trouton (véase Sec. 9.3.1), $\Delta S_{\text{vap}} = 90$ J/K mol; por tanto,

$$\Delta U_{\text{vap}} \approx 82 T_b \text{ J/mol.} \qquad \textbf{(26.1)}$$

Incluso para sustancias que no obedecen la regla de Trouton, la proporcionalidad entre ΔU_{vap} y la temperatura de ebullición es bastante correcta. A partir de la ecuación (26.1), podemos considerar la temperatura de ebullición de un líquido como una medida apropiada de la energía cohesiva, que a su vez depende de la intensidad de las fuerzas intermoleculares.

Como las fuerzas intermoleculares dependen del efecto sobre una molécula del campo eléctrico producido por otra molécula, empezamos por estudiar el efecto de un campo eléctrico sobre la materia en conjunto y después el efecto de un campo sobre las moléculas individuales. Las ecuaciones básicas de la electrostática que se requieren para esto se desarrollan en el apéndice II.

26.2 POLARIZACION EN UN DIELECTRICO

Si aplicamos un campo eléctrico E entre dos placas metálicas paralelas separadas por una distancia fija (un capacitor de placas paralelas), una placa adquiere una carga positiva y la otra negativa (véase Fig. 26.1a). La carga por unidad de área en la placa es la densidad de carga σ. Como la carga está distribuida uniformemente en cada placa, el campo es perpendicular a las placas, $E_n = E$, y las componentes tangenciales del campo son cero.

Si dibujamos una superficie gaussiana, S, que encierre a ambas placas, entonces la carga total encerrada por esta superficie es $q = \sigma A + (-\sigma)A = 0$, donde A es el área de la superficie gaussiana paralela a las placas. Entonces, por la ley de Gauss [Ec. (A.II.14)],

$$\int_S E\, da = 0,$$

que requiere que $E = 0$. El campo eléctrico se anula en el espacio detrás de las placas.

Para encontrar el campo entre las placas aplicamos la ley de Gauss a la superficie S' (Fig. 26.1a). Entonces, $q = \sigma A$, y como $E_n = E$,

$$\int_{S'} E\, da = \frac{\sigma A}{\epsilon_0}.$$

Como las componentes tangenciales son cero, no existe ninguna contribución al flujo desde las superficies perpendiculares a las placas metálicas. Esto deja

$$\int_{\text{superficie exterior}} E\, da + \int_{\text{superficie interior}} E\, da = \frac{\sigma A}{\epsilon_0}.$$

Pero demostramos que E en la superficie exterior es cero, por lo que la primera integral es cero. Como la densidad de carga es uniforme, el valor de E en la superficie interna es constante en todas partes sobre la superficie, y puede sacarse de la integral. La ecuación se convierte en $EA = \sigma A/\epsilon_0$, o

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad \text{(en el vacío)}. \tag{26.2}$$

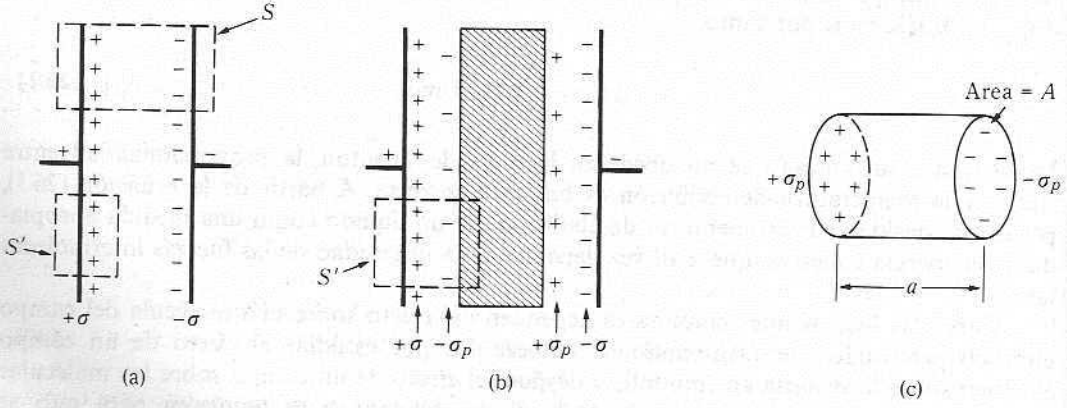


Fig. 26.1 (a) Capacitor cargado. (b) Capacitor con dieléctrico. (c) Sección cilíndrica del dieléctrico.

Si se coloca un material aislante (un dieléctrico) entre las placas, la aplicación de un campo eléctrico produce en el dieléctrico un desplazamiento muy pequeño de carga negativa hacia la placa positiva y un desplazamiento de carga positiva hacia la placa negativa; el dieléctrico está *polarizado*. Unida a la superficie del dieléctrico en la placa negativa hay una densidad de carga positiva, $+\sigma_p$; en la placa positiva una densidad de carga negativa, $-\sigma_p$, está unida a la superficie del dieléctrico (véase Fig. 26.1b). La cantidad σ_p se conoce como la *polarización* del dieléctrico.

En la figura 26.1(c) aparece un elemento cilíndrico del dieléctrico con su eje en la dirección del campo polarizante. Si el área de cada cara del cilindro es A, entonces las cargas sobre las caras son $+\sigma_p A$ y $-\sigma_p A$. Estas cargas están separadas por la longitud del cilindro a, de manera que el cilindro tiene un momento dipolar igual a $(\sigma_p A)a$. Como el volumen del cilindro es aA, el momento dipolar por unidad de volumen es

$$\frac{\text{momento dipolar}}{\text{volumen}} = \sigma_p. \tag{26.3}$$

Por tanto, la polarización σ_p, además de ser la densidad de carga en la superficie es también igual al momento dipolar por unidad de volumen del dieléctrico.

La carga superficial inducida sobre el dieléctrico reduce la carga neta por unidad de área encerrada por la superficie S' a $\sigma - \sigma_p$; por tanto, para el campo en el dieléctrico, podemos escribir

$$E = \frac{\sigma - \sigma_p}{\epsilon_0}. \tag{26.4}$$

Pero la polarización es proporcional al campo dentro del dieléctrico. La proporcionalidad puede escribirse

$$\sigma_p = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E, \tag{26.5}$$

donde ϵ_r es la *permitividad relativa* del medio; ϵ_r se conoce comúnmente como *constante dieléctrica* del medio. La *permitividad* del medio es $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$.

Cuando usamos este valor de σ_p en la ecuación (26.4) y resolvemos para E,

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_r \epsilon_0} = \frac{\sigma}{\epsilon}. \tag{26.6}$$

Comparando las ecuaciones (26.6) y (26.2) vemos que en presencia de un dieléctrico la densidad de carga efectiva se ha reducido de σ a σ/ϵ_r. Este resultado no depende de la geometría utilizada en la figura 26.1 para demostrarlo. En general, las ecuaciones electrostáticas para el vacío pueden modificarse para aplicarlas en un dieléctrico reemplazando el campo que produce carga, q, por q/ϵ_r. Esto es equivalente a reemplazar ϵ_0 por ϵ. (Estrictamente hablando este resultado se aplica sólo a medios eléctricamente isotrópicos como líquidos o gases. Como la mayoría de los sólidos son anisotrópicos, este procedimiento describe la situación sólo de forma aproximada.)

Nuestra próxima tarea es calcular el campo que actúa sobre una molécula sumergida en un dieléctrico. Consideremos un capacitor de placas paralelas lleno de un dieléctrico; hay una molécula en el centro de una cavidad esférica en el dieléctrico. La cavidad es pequeña comparada con las dimensiones macroscópicas del capacitor, pero grande, comparada con el tamaño de la molécula (véase Fig. 26.2a).

El campo en la cavidad es la resultante del campo en el dieléctrico, dado por la ecuación (26.4), y el campo debido a las cargas inducidas sobre la pared de la cavidad.

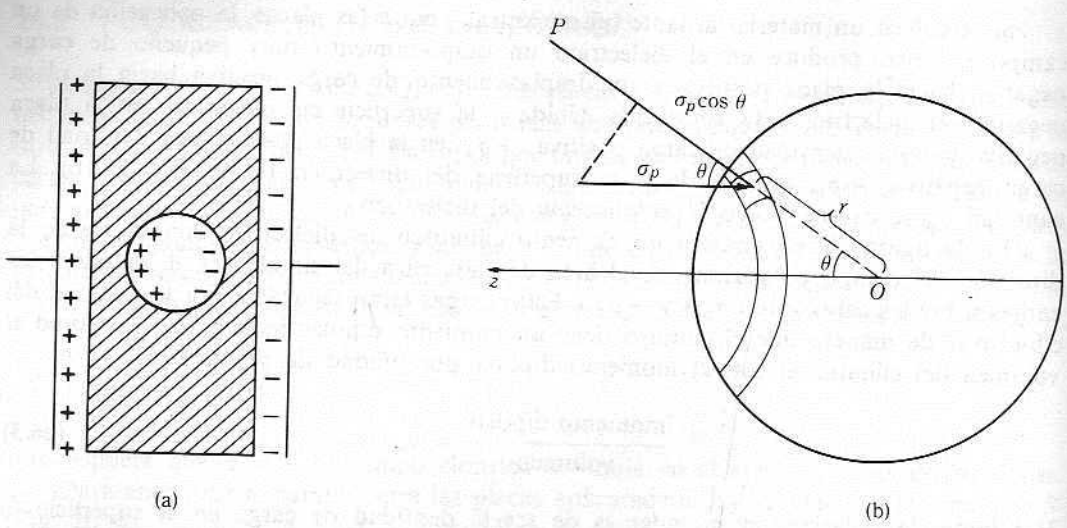


Fig. 26.2 Cálculo del campo dentro de una cavidad de un dieléctrico.

Para calcular el campo debido a las cargas sobre la pared, consideramos el vector de polarización, σ_p, de la figura 26.2(b). Este vector es paralelo al eje de las z y está dirigido de izquierda a derecha. La componente de este vector sobre el rayo OP es $\sigma_p \cos\theta$. Así como σ_p es la densidad de carga sobre el plano vertical, $\sigma_p \cos\theta$ es la densidad de carga sobre la superficie esférica en la posición, r, θ. La carga total sobre el elemento de área, da, es $\sigma_p \cos\theta\, da$. El campo en el centro de la cavidad debido a esta carga es, según la ley de Coulomb,

$$\frac{\sigma_p \cos\theta\, da}{4\pi\epsilon_0 r^2}.$$

Este vector campo está dirigido a lo largo del rayo OP; para obtener la componente horizontal, multiplicamos por $\cos\theta$; esto da

$$\frac{\sigma_p \cos^2\theta\, da}{4\pi\epsilon_0 r^2}.$$

Para obtener el efecto total de la carga positiva, debemos integrar sobre el hemisferio izquierdo. Como $da = (r \operatorname{sen}\theta\, d\phi) r\, d\theta$, necesitamos integrar desde $\phi = 0$ hasta 2π, y desde $\theta = 0$ hasta $\frac{1}{2}\pi$. Por tanto,

$$\int_0^{\pi/2} \frac{\sigma_p \cos^2\theta r^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{\sigma_p}{2\epsilon_0} \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta\, d(-\cos\theta) = \frac{\sigma_p}{6\epsilon_0}.$$

El efecto de las cargas negativas en el hemisferio derecho es igual al de las cargas positivas en el hemisferio izquierdo y actúa en la misma dirección. El valor, entonces, se duplica, $2\sigma_p/6\epsilon_0 = \sigma_p/3\epsilon_0$. Para el campo en el centro de la cavidad, esto da

$$E_{\text{cav}} = E + \frac{\sigma_p}{3\epsilon_0}.$$

Utilizando $E = \sigma_p/(\epsilon_r - 1)\epsilon_0$ de la ecuación (26.5), esto se transforma en

$$E_{\text{cav}} = \frac{\sigma_p}{(\epsilon_r - 1)\epsilon_0} + \frac{\sigma_p}{3\epsilon_0} = \frac{\sigma_p(\epsilon_r + 2)}{3\epsilon_0(\epsilon_r - 1)}.$$

Resolviendo para σ_p, obtenemos

$$\sigma_p = \frac{3\epsilon_0(\epsilon_r - 1)E_{\text{cav}}}{\epsilon_r + 2}. \tag{26.7}$$

Obsérvese que la ecuación (26.7) se basa únicamente en la electrostática clásica y no depende en absoluto de la estructura atómica o molecular del dieléctrico. La propiedad macroscópica, ϵ_r, es fácil de medir; es la razón entre la capacitancia de un capacitor lleno de un material dieléctrico y la capacitancia en el vacío.

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_{\text{vac}}}. \tag{26.8}$$

26.3 POLARIZACION MOLAR

El momento dipolar por unidad de volumen del dieléctrico se compone de las contribuciones de todas las moléculas en la unidad de volumen. Si $\tilde{N}$ es el número de moléculas por unidad de volumen y m es el momento dipolar promedio inducido por molécula por el campo, entonces el momento dipolar por unidad de volumen es $m\tilde{N}$:

$$\sigma_p = m\tilde{N}. \tag{26.9}$$

Utilizando este resultado en la ecuación (26.7), obtenemos

$$m = \frac{3\epsilon_0(\epsilon_r - 1)E_{\text{cav}}}{\tilde{N}(\epsilon_r + 2)}, \tag{26.10}$$

que describe el valor de m en función de las propiedades macroscópicas E_{cav} y ϵ_r. Habiendo obtenido esta relación, nos preguntamos cómo se produce el momento dipolar m en la dirección del campo.

Si colocamos una molécula que no tiene momento dipolar permanente en un campo eléctrico, la nube electrónica se desplaza ligeramente hacia la placa positiva. Esta molécula distorsionada posee un momento dipolar m, proporcional al campo aplicado:

$$m = \alpha_0 E. \tag{26.11}$$

La constante de proporcionalidad α_0 es la *polarizabilidad de distorsión* de la molécula. La polarizabilidad es el momento dipolar producido por un campo aplicado de intensidad unitaria.

Para cualquier sustancia puede mostrarse que

$$m = \alpha E, \tag{26.12}$$

donde α es la polarizabilidad de la sustancia. Si la sustancia tiene un momento dipolar permanente, entonces la polarizabilidad es la suma de dos términos

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_\mu, \tag{26.13}$$

donde α_0 es la polarizabilidad de distorsión y α_μ es la *polarizabilidad de orientación*. La polarizabilidad de orientación se origina por la tendencia del momento dipolar μ a orientarse en la dirección del campo aplicado.

El campo que actúa sobre una molécula en el dieléctrico es E_{cav}, de forma que $m = \alpha E_{cav}$. Utilizando este valor de m en la ecuación (26.10) y reordenando, obtenemos

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\tilde{N}\alpha}{3\epsilon_0}. \tag{26.14}$$

Como $\tilde{N} = N_A\rho/M$, donde ρ es la densidad y M la masa molar de la sustancia, podemos escribir esta ecuación en la forma

$$\left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}\right)\left(\frac{M}{\rho}\right) = \frac{N_A\alpha}{3\epsilon_0}. \tag{26.15}$$

Esta es la ecuación de Clausius-Mosotti. La polarización molar P está definida por

$$P = \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}\right)\left(\frac{M}{\rho}\right). \tag{26.16}$$

Las cantidades macroscópicas de P son fáciles de medir. Entonces tenemos

$$P = \frac{N_A\alpha}{3\epsilon_0}. \tag{26.17}$$

Si α es una característica constante de la molécula, entonces P es una constante y la ecuación (26.16) es una relación entre la constante dieléctrica y la densidad de la sustancia. Además, si α es una característica de la molécula, entonces α y P deberían ser independientes de la temperatura. Esto se ha comprobado experimentalmente para moléculas *no polares*, es decir, las que no tienen momento dipolar permanente.

26.3.1 Polarizabilidad de orientación

Supongamos que se coloca gran número de moléculas polares, cada una con un momento dipolar permanente μ, entre las placas de un capacitor. En ausencia de campo y a temperaturas moderadamente altas, el movimiento térmico de las moléculas producirá una orientación aleatoria de las mismas, de manera que no exista un momento dipolar neto en ninguna dirección. Sin embargo, si aplicamos un campo entre las placas, los dipolos de las moléculas se orientarán en el campo, produciendo un momento dipolar neto en la dirección del campo. El momento dipolar inducido neto, dividido por el número de moléculas, es el momento dipolar promedio por molécula en la dirección del campo, $\overline{m}$. Puede demostrarse que

$$\overline{m} = \frac{\mu^2 E}{3kT}. \tag{26.18}$$

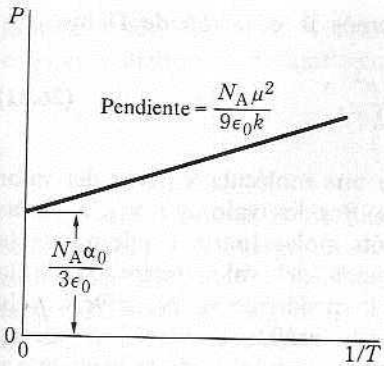


Fig. 26.3 Gráfica típica de Debye de *P versus* $1/T$.

Esta ecuación muestra que $\overline{m}$ es proporcional† al campo E. La polarizabilidad de orientación α_μ está definida por $\overline{m} = \alpha_\mu E$; de la ecuación (26.18), obtenemos

$$\alpha_\mu = \frac{\mu^2}{3kT}. \tag{26.19}$$

A temperaturas altas, $\overline{m}$ y α_μ son mucho más pequeñas que a bajas temperaturas. A temperaturas altas, el movimiento térmico es más efectivo en la reducción de la orientación en el campo.

La polarizabilidad total de cualquier molécula es la suma de la polarizabilidad de distorsión y de la polarizabilidad de orientación [Ec. (26.13)]. Así, tenemos

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_\mu = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}. \tag{26.20}$$

Tabla 26.1
Momentos dipolares de las moléculas

Molécula	$\mu/10^{-30}$ C m	Molécula	$\mu/10^{-30}$ C m	Molécula	$\mu/10^{-30}$ C m
HF	6,37	H_2O	6,17	NH_3	4,90
HCl	3,57	H_2S	3,07	PH_3	1,83
HBr	2,67			AsH_3	0,53
HI	1,40				
CH_3F	6,04	CH_3OCH_3	4,34	C_6H_5Cl	5,67
CH_3OH	5,67	$CH_2—CH_2$ (O)	6,34	C_6H_5Br	5,67
CH_3NH_2	4,20			$C_6H_5NO_2$	14,2
o-$C_6H_4Cl_2$	8,34	*o*-$C_6H_4(NO_2)_2$	20		
m-$C_6H_4Cl_2$	5,74	*m*-$C_6H_4(NO_2)_2$	13,0		
p-$C_6H_4Cl_2$	0	*p*-$C_6H_4(NO_2)_2$	0		

Nota: La unidad cgs para el el momento dipolar es el debye: 1 debye = 1 D = 10^{-18} esu cm = = 3,3356... × 10^{-30} C m.

† Es evidente que $\overline{m}$ no puede continuar siendo proporcional a E si el campo es intenso. Se origina un efecto de saturación. Si todas las moléculas están completamente orientadas, un aumento del campo ya no produce más aumento de $\overline{m}$.

Empleando este resultado en la ecuación (26.15), obtenemos la ecuación de Debye,

$$\left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}\right)\left(\frac{M}{\rho}\right) = \frac{N_A \alpha_0}{3\epsilon_0} + \frac{N_A \mu^2}{9\epsilon_0 kT}, \tag{26.21}$$

que se usa para obtener el valor del momento dipolar de una molécula a partir del valor medido de la constante dieléctrica a varias temperaturas. Por los valores ϵ y ρ a varias temperaturas puede calcularse el valor de la polarización molar (parte izquierda de la ecuación). La gráfica de la polarización molar en función del valor recíproco de la temperatura debe ser lineal. Según la ecuación (26.21), la pendiente es $N_A\mu^2/9\epsilon_0 k$ y la intersección es $N_A\alpha_0/3\epsilon_0$. En la figura 26.3 se indica esta gráfica típica. El momento dipolar μ y la polarizabilidad de distorsión α_0 de la molécula se obtienen de la pendiente y la intersección, respectivamente. En la tabla 26.1 se ilustran algunos valores de μ.

26.3.2 Refracción molar

La constante dieléctrica suele medirse en un circuito de corriente alterna. La dirección del campo a través del capacitor oscila con la frecuencia del potencial aplicado. Si imaginamos a una sola molécula polar entre las placas de un capacitor, entonces si la frecuencia no es muy grande, esta molécula oscilará cuando el campo oscile, ajustando siempre su orientación para adaptarla a la dirección del campo.

Sin embargo, la molécula requiere un tiempo finito para ajustar su orientación. Si este tiempo, el *tiempo de relajación*, es muy corto comparado con el tiempo de un ciclo del campo aplicado, entonces la molécula se adapta fácilmente a las diferentes orientaciones del campo. Por otra parte, si la frecuencia del campo aplicado aumenta, acaba prevaleciendo una situación en la cual la molécula no tiene tiempo de cambiar su orientación antes de que el campo cambie la suya de nuevo. En consecuencia, a frecuencias muy altas la molécula no se orienta en absoluto por el campo, y el momento dipolar permanente deja de contribuir a la polarización molar; sólo queda la polarización por distorsión.

A frecuencias altas, incluso para moléculas con momento dipolar permanente, la ecuación 26.15 se transforma en

$$\left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}\right)\left(\frac{M}{\rho}\right) = \frac{N_A \alpha_0}{3\epsilon_0}. \tag{26.22}$$

La polarización por distorsión permanece porque, incluso a altas frecuencias, la nube electrónica tiene movilidad suficiente como para ajustarse a la variación del campo.

Una frecuencia electromagnética del orden de 10^{14} Hz corresponde a una onda de luz; por tanto, puede demostrarse que $\epsilon_r = r^2$, donde r es el índice de refracción de la luz con la frecuencia en cuestión. La ecuación (26.22) se transforma en

$$\left(\frac{r^2 - 1}{r^2 + 2}\right)\left(\frac{M}{\rho}\right) = \frac{N_A \alpha_0}{3\epsilon_0}, \tag{26.23}$$

donde la cantidad del lado izquierdo se denomina refracción molar R; así,

$$R = \left(\frac{r^2 - 1}{r^2 + 2}\right)\left(\frac{M}{\rho}\right) = \frac{N_A \alpha_0}{3\epsilon_0}. \tag{26.24}$$

El valor de R puede calcularse a partir del valor medido del índice de refracción del

líquido o sólido. Podemos combinar la ecuación (26.24) con la (26.21) para expresar la constante dieléctrica a bajas frecuencias:

$$\left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}\right)\left(\frac{M}{\rho}\right) = R + \frac{N_A \mu^2}{9\epsilon_0 kT}. \tag{26.25}$$

La refracción molar de una sustancia es aproximadamente igual a la suma de las refracciones de los grupos de electrones que se encuentran en ella. Por ejemplo, la refracción molar del NaCl es la suma de las refracciones del ion Na^+ y del ion Cl^-. En la tabla 26.2 se indican algunos valores de la refracción molar respecto a la línea D del sodio. La refracción de los gases inertes puede medirse directamente. Para obtener la refracción de los iones individuales a partir de la de sus sales, debe conocerse por lo menos el valor de refracción de uno de sus iones. La refracción del ion fluoruro se ha calculado con exactitud por medio de la mecánica cuántica; empleando este valor, podemos calcular las refracciones de los iones Li^+, Na^+, etc., a partir de las refracciones de los fluoruros correspondientes. Los valores de la tabla 26.2 se obtuvieron en esta forma.

Por los valores de la tabla 26.2 se observa que la refracción de un grupo determinado de electrones aumenta mucho con el incremento de la carga nuclear. El grupo de dos electrones tiene una refracción de 0,50 cm^3/mol en helio, pero sólo 0,03 cm^3/mol en C^{4+}. El grupo de diez en la segunda fila tiene un valor de 7 cm^3/mol para el O^{2-} que cae hasta 0,1 cm^3/mol para el Si^{4+}. Está claro que la contribución del grupo interno de dos electrones disminuye hasta un valor despreciable en este grupo de diez; la refracción es esencialmente la refracción del grupo exterior de ocho electrones. Cuanto más unidos se encuentren los electrones al núcleo central, menor es la deformación que experimentan en un campo aplicado y menor es la contribución a la refracción del compuesto. Si la nube de electrones es grande, vaga y difusa, se deformará fácilmente en el campo; por tanto, la refracción es grande. Por esta misma razón, la refracción molar (cm^3/mol) es aproximadamente igual al volumen molar (cm^3/mol) de la sustancia.

El mismo argumento es aplicable a los grupos electrónicos en las moléculas covalentes. La refracción del metano se atribuye a la refracción de los cuatro grupos equivalentes

Tabla 26.2
Refracciones molares de los iones

Ion			He	Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}	
R_D/(cm^3/mol)			0,50	0,20	0,09	0,05	0,03	
Ion	O^{2-}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	
R_D/(cm^3/mol)	7	2,5	1,00	0,50	0,29	0,17	0,1	
Ion	S^{2-}	Cl^-	Ar	K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	Zn^{2+}
R_D/(cm^3/mol)	15	8,7	4,20	2,2	1,35	1,0	0,7	0,3
Ion	Se^{2-}	Br^-	Kr	Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}	Cd^{2+}
R_D/(cm^3/mol)	16,3	12,2	6,37	3,6	2,3	2,6	2,0	2,4
Ion	Te^{2-}	I^-	Xe	Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}	Ce^{4+}	Hg^{2+}
R_D/(cm^3/mol)	24,4	18,5	10,42	6,3	4,3	4,0	3,1	5,0

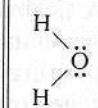
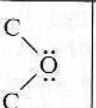
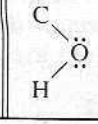
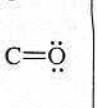
Publicado con permiso de C. P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*. McGraw-Hill, Nueva York, 1955.

de electrones, el par que une cada hidrógeno con el átomo de carbono. Así, para la refracción del enlace carbono-hidrógeno, podemos asignarle $R_{C-H} = \frac{1}{4}R_{CH_4}$. Igualmente, para el enlace C—C, deducimos su valor por la refracción del etano; $R_{C_2H_6} = 6R_{C-H} + R_{C-C}$. Este procedimiento da como resultado $R_{C-H} = 1{,}70$ cm^3/mol, $R_{C-C} = 1{,}21$ cm^3/mol. Empleando estos valores podemos calcular la refracción de cualquier hidrocarburo saturado.

La contribución de los enlaces dobles y triples a la refracción se halla a partir de las refracciones del $H_2C{=}CH_2$ y $HC{\equiv}CH$. En la tabla 26.3 aparecen algunos valores de refracciones de enlace. Al comparar el enlace carbono-carbono, simple, doble y triple, obsérvese que la refracción aumenta con la multiplicidad del enlace. Los pares electrónicos de los enlaces π están más libres que los de los enlaces sencillos. Los valores de la tabla para grupos que incluyen oxígeno indican que la refracción depende de la forma en que se halla unido el oxígeno. La refracción, que incluye los dos pares electrónicos en el oxígeno al igual que los pares enlazantes, es diferente en éteres, cetonas y alcoholes.

Para compuestos simples, la suma de las refracciones de los grupos da con bastante exactitud la refracción molar del compuesto. En los compuestos con enlaces dobles conjugados se presentan dificultades, ya que tienen una refracción más alta que la esperada. En un sistema conjugado, los electrones de los enlaces π se mueven en todo el ámbito de la molécula; en consecuencia, están más «libres» y se deforman con más facilidad. La contribución adicional a la refracción se conoce con el nombre de «exaltación».

Tabla 26.3
Refracciones molares de grupos electrónicos

Grupo	R_D/(cm^3/mol)	Grupo	R_D/(cm^3/mol)	Grupo	R_D/(cm^3/mol)
H—H	2,08		3,76		2,85
C—H	1,70				
C—C	1,21				
C=C	4,15				
C≡C	6,03		3,23		3,42

Publicado con permiso de C. P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*. McGraw-Hill, Nueva York, 1955.

26.4 FUERZAS INTERMOLECULARES

Una vez descritos los métodos usados para analizar propiedades tales como la polarizabilidad y el momento dipolar, volvemos al problema de las fuerzas intermoleculares. Si dos moléculas polares tienen la orientación adecuada, sus polos negativos y positivos producen una atracción mutua. Además, como el campo de una molécula polar induce un momento dipolar por distorsión de la nube electrónica de la otra molécula, este efecto también conduce a la atracción mutua. Es posible formular una teoría electrostática pura de las fuerzas intermoleculares, por lo menos para moléculas polares, basándonos en esta mutua interacción.

Para calcular la energía de interacción entre dos dipolos, consideremos el acercamiento de los dos, extremo a extremo, como se indica en la figura 26.4. Sea q la carga en los extremos de los dipolos y a la separación entre las cargas. El dipolo de la izquierda, que

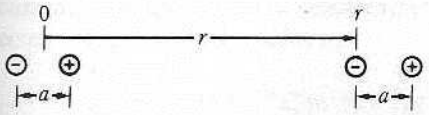


Figura 26.4

produce el campo E, está fijo en el origen del sistema coordenado. El campo es, por definición, la fuerza que actúa sobre una unidad de carga positiva en el punto en cuestión. Podemos construir el segundo dipolo a la distancia r del primero, trayendo las dos cargas $+q$ y $-q$, una a una. El trabajo requerido para traer $-q$ del infinito a la posición r, es la integral de la fuerza que actúa sobre la carga $E(-q)$, multiplicada por $-dr$, la distancia desplazada: $\int_{\infty}^{r} E(-q)(-dr)$. De forma análoga, el trabajo requerido para traer $+q$ del infinito a $r + a$ es $\int_{\infty}^{r+a} E(+q)(-dr)$. La energía potencial total W del dipolo en r es la suma de las dos integrales:

$$W = \int_{\infty}^{r} Eq\, dr - \int_{\infty}^{r+a} Eq\, dr = -\int_{r}^{\infty} Eq\, dr + \int_{r+a}^{\infty} Eq\, dr,$$

donde el cambio de signo en la segunda expresión se efectúa intercambiando los límites de integración. La primera integral puede expresarse como la suma de dos términos, de modo que

$$W = -\left(\int_{r}^{r+a} Eq\, dr + \int_{r+a}^{\infty} Eq\, dr\right) + \int_{r+a}^{\infty} Eq\, dr = -\int_{r}^{r+a} Eq\, dr.$$

En el límite cuando $a \to 0$, la cantidad Eq es constante en el intervalo de integración y tenemos $W = -Eqa$. Pero el momento dipolar es $m = qa$, de modo que

$$W = -Em, \tag{26.26}$$

donde W es la energía potencial de un momento dipolar m en el campo E producido por el otro dipolo.

En lo que a la electrostática compete, la ecuación (26.26) es apropiada para dipolos clásicos; esto es, cargas eléctricas libres colocadas a ciertas distancias fijas de separación. La situación con las moléculas no es tan simple. Consideremos la molécula 1, con un momento dipolar permanente μ y una orientación fija en el espacio; se aproxima la molécula 2. La orientación del eje dipolar de la molécula 2, relativa a la molécula 1, es completamente aleatoria. El campo de la molécula 1 actúa sobre la 2, induciéndole un momento dipolar. El momento inducido puede resultar de distorsión u orientación de un momento permanente. En cualquier caso, el momento inducido está en la dirección del campo. Escribimos

$$m_2 = \alpha_2 E_1, \tag{26.27}$$

donde m_2 es el momento inducido en la molécula 2 por E_1, el campo de la molécula 1; la cantidad α_2 es la polarizabilidad de la molécula 2. [Compárese con la Ec. (26.12).]

Para inducir el momento dipolar debe desplazarse una carga q una distancia a; el elemento de trabajo dW' realizado en este proceso es la fuerza $E_1 q$ multiplicada por la distancia recorrida da. Por tanto, $dW' = E_1 q\, da$. Como $m_2 = qa$, entonces $dm_2 = q\, da$, de modo que

$$W' = \int dW' = \int_{0}^{m_2} E_1\, dm_2.$$

De la ecuación (26.27), $E_1 = m_2/\alpha_2$, de modo que

$$W' = \int_0^{m_2} \frac{m_2}{\alpha_2}\, dm_2 = \frac{m_2^2}{2\alpha_2}.$$

Esto puede expresarse en función de E_1, aplicando de nuevo la ecuación (26.27)

$$W' = \tfrac{1}{2}\alpha_2 E_1^2. \tag{26.28}$$

La energía total W_2 de la molécula 2 en el campo de la molécula 1 es la suma de la energía potencial debida a su posición, que está dada por la ecuación (26.26), y la energía de orientación o distorsión, dada por la ecuación (26.28):

$$W_2 = -E_1 m_2 + \tfrac{1}{2}\alpha_2 E_1^2,$$

lo cual, en virtud de la ecuación (26.27), se transforma en

$$W_2 = -\alpha_2 E_1^2 + \tfrac{1}{2}\alpha_2 E_1^2 = -\tfrac{1}{2}\alpha_2 E_1^2.$$

Una expresión similar, $W_1 = -\frac{1}{2}\alpha_1 E_2^2$, puede escribirse para la energía de la molécula 1 en el campo de la molécula 2. La energía de interacción por molécula W_i es la suma

$$W_i = \tfrac{1}{2}(W_1 + W_2) = -\tfrac{1}{4}\alpha_1 E_2^2 - \tfrac{1}{4}\alpha_2 E_1^2.$$

Si las moléculas son del mismo tipo, entonces $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ y $E_1 = E_2 = E$. Por tanto,

$$W_i = -\tfrac{1}{2}\alpha E^2. \tag{26.29}$$

Como α es positiva y E^2 también lo es, la energía de interacción es negativa. Las moléculas tienen menor energía a la distancia r que a $r = \infty$ ($E = 0$ a $r = \infty$). Esta energía menor significa que las moléculas se atraen debido a su influencia mutua.

La dificultad que persiste es que el campo depende del ángulo de acercamiento de las dos moléculas. Si promediamos E^2 sobre todos los ángulos posibles de acercamiento, entonces $\langle E^2 \rangle = 2\mu^2/(4\pi\epsilon_0)^2 r^6$. Aplicando este valor de $\langle E^2 \rangle$ en la ecuación (26.29), obtenemos

$$W_i = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}. \tag{26.30}$$

Pero, según la ecuación (26.20), $\alpha = \alpha_0 + \mu^2/3kT$, de modo que

$$W_i = -\frac{\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}\left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right), \tag{26.31}$$

donde el primer término representa la atracción que resulta de la distorsión de la nube electrónica de una molécula por el momento permanente de la otra, y el segundo representa la atracción resultante de la orientación favorable inducida del momento permanente de una molécula por el campo de la otra. El orden de magnitud de W_i es fácil de estimar: $\mu \approx 3 \times 10^{-30}$ C m, $\alpha \approx 10^{-40}$ C m^2/V, $4\pi\epsilon_0 \approx 10^{-10}$ C V/m. Si calculamos la interacción

cuando las moléculas se encuentran muy próximas una de otra, $r \approx 10^{-10}$ m. De la ecuación (26.30), obtenemos

$$W_i \approx -\frac{(10^{-40}\ \text{C m}^2/\text{V})(3 \times 10^{-30}\ \text{C m})^2}{(10^{-10}\ \text{C/V m})^2(10^{-10}\ \text{m})^6} = -9 \times 10^{-20}\ \text{J} \approx -50\ \text{kJ/mol}.$$

Como éste es el orden de magnitud correcto de las energías de vaporización de los líquidos, parece que ésta es una forma razonable de explicar las energías de cohesión de los líquidos.

26.4.1 Energía de dispersión

En el análisis de las fuerzas intermoleculares de la sección 26.4 se presupone que las moléculas poseen un momento dipolar permanente. Nos preguntamos ahora cómo es posible que dos moléculas, como H_2, CH_4 o argón, que no tienen momento dipolar permanente, se atraigan entre sí. El primero en considerar este problema fue F. London; las fuerzas que originan atracción se denominan a veces fuerzas de London o fuerzas de dispersión.

Para visualizar la situación física, consideremos un átomo de un gas inerte como el helio o el argón. La distribución electrónica alrededor del núcleo positivo es esférica, de manera que no hay momento dipolar neto. Sin embargo, la distribución electrónica es un promedio temporal (véase Sec. 19.12). Supongamos que los electrones se mueven respecto al núcleo de tal forma que el promedio temporal de las posiciones del electrón conforma la nube electrónica esférica; no obstante, en cualquier momento el átomo tiene una separación de la carga positiva y la negativa; un momento dipolar. La orientación del vector del momento dipolar cambia constantemente a medida que el movimiento continúa, de manera que el momento dipolar promedio es cero.

Si dos de tales átomos se acercan, cada uno tiene un dipolo momentáneo y los movimientos electrónicos de los dos átomos se acoplan por la interacción eléctrica de los dipolos momentáneos. Los movimientos electrónicos de los dos átomos se sincronizan, de modo que los dipolos permanecen en una orientación atractiva, disminuyendo así la energía del sistema. La energía de interacción es

$$U_d = -\tfrac{3}{4}h\nu_0\left(\frac{\alpha_0}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\left(\frac{1}{r^6}\right). \tag{26.32}$$

Para muchas moléculas simples la cantidad $h\nu_0$ es igual a su energía de ionización; la polarizabilidad α_0 puede calcularse a partir de la refracción molar del líquido.

Los valores de α_0 son comparables a los del volumen de las moléculas. Por tanto, la energía de dispersión es mayor para las moléculas grandes que para las pequeñas. Comparando la gran molécula del yodo con la pequeña del flúor, vemos que el yodo es un sólido a temperatura ambiental y el flúor un gas. Esto implica que las fuerzas intermoleculares son mayores en el yodo que en el flúor. Los valores de $h\nu_0$ son también ligeramente diferentes, pero este efecto es pequeño comparado con el efecto del mayor volumen molecular. La interacción de dispersión es a menudo la parte más importante de la interacción, incluso si las moléculas tienen momento dipolar. Para cualquier molécula, la energía de interacción por par, U_i, es una suma de términos [Ecs. (26.31) y (26.32)]:

$$U_i = -\frac{2\mu^2\alpha_0}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} - \frac{2\mu^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6} - \frac{3\alpha_0^2 h\nu_0}{4(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}. \tag{26.33}$$

*26.5 ENERGIA DE INTERACCION Y LA «a» DE VAN DER WAALS

Las fuerzas de atracción estudiadas hasta el momento son inversamente proporcionales a la sexta potencia de la distancia de separación r de las moléculas; por tanto, expresamos la ecuación (26.33) en la forma

$$U_i = -\frac{A}{r^6}, \tag{26.34}$$

donde A es una constante de proporcionalidad con valor diferente para cada clase de molécula. La energía U_i es la energía de interacción de un par de moléculas separadas por una distancia r. En un gas, las distancias de separación pueden tener diferentes valores. ¿Cuál es la energía de interacción promedio entre todas las moléculas de un gas?

Para resolver este problema centramos nuestra atención en una molécula situada en el centro de un recipiente esférico de radio R y volumen $v = 4\pi R^3/3$. Si hay N moléculas en el recipiente, el número de moléculas por unidad de volumen es $\tilde{N}$. ¿Cuántas moléculas se encuentran a una distancia entre r y $r + dr$ de la molécula central? El volumen de un casquete esférico limitado por las esferas de radios r y $r + dr$ es $dV_{\text{cas}} = 4\pi r^2\, dr$. El número, dN, de moléculas en este casquete es $dN = \tilde{N}4\pi r^2 dr$. La energía de interacción de estas moléculas con una en el centro es $U_i\, dN$; la energía de interacción promedio de todas las moléculas con una en el centro es

$$\langle U_i \rangle = \int \frac{U_i\, dN}{N}.$$

Utilizando la ecuación (26.34) para U_i y el valor de dN, obtenemos

$$\langle U_i \rangle = -\frac{4\pi A\tilde{N}}{N}\int_\sigma^R \frac{dr}{r^4} = \frac{4\pi A\tilde{N}}{3N}\left(\frac{1}{R^3} - \frac{1}{\sigma^3}\right), \tag{26.35}$$

donde el límite inferior σ es la distancia de máximo acercamiento de los centros de las moléculas, el diámetro molecular (véase Fig. 26.5).

En cualquier situación razonable, el radio R del recipiente es mucho mayor que σ, de manera que la ecuación (26.35) se reduce a

$$\langle U_i \rangle = -\frac{4\pi A\tilde{N}}{3\sigma^3 N}, \tag{26.36}$$

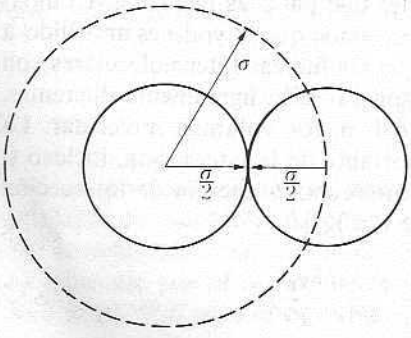


Fig. 26.5 El volumen excluido.

que es la energía de interacción promedio *por par* de moléculas en el gas. La energía de interacción total se obtiene multiplicando este promedio por el número de pares de moléculas. Si hay N moléculas, la primera de un par puede escogerse de N maneras, la segunda de $N-1$ maneras, y entonces, el número total de pares es el producto de $N(N-1)$; como N es muy grande, el valor efectivo será N^2. Pero esta enumeración del número de pares cuenta el par entre las moléculas a y b y el par entre las moléculas b y a como si fuesen diferentes; por tanto, dividimos por 2 y obtenemos $\frac{1}{2}N^2$. La energía de interacción total es

$$U = \tfrac{1}{2}N^2\langle U_i\rangle = -\frac{2\pi N\tilde{N}A}{3\sigma^3}.$$

La energía por mol $\bar{U} = N_A U/N = -2\pi N_A\tilde{N}A/3\sigma^3$; el volumen por mol $\bar{V} = N_A/\tilde{N}$, de modo que

$$\bar{U} = -\frac{2\pi N_A^2 A}{3\sigma^3\bar{V}}. \tag{26.37}$$

Diferenciando, obtenemos

$$\left(\frac{\partial\bar{U}}{\partial\bar{V}}\right)_T = \frac{2\pi N_A^2 A}{3\sigma^3\bar{V}^2}. \tag{26.38}$$

El problema 10.1 exigía probar que $(\partial\bar{U}/\partial\bar{V})_T = a/\bar{V}^2$ para el gas de van der Waals. Comparando este resultado con la ecuación (26.38), demostramos que la constante de van der Waals, a, está dada por

$$a = \frac{2\pi N_A^2 A}{3\sigma^3}. \tag{26.39}$$

La forma de la ecuación (26.38) es una justificación del término $a/\bar{V}^2$ de la ecuación de van der Waals. La a de van der Waals es proporcional al coeficiente A de la energía de interacción. Al comparar las ecuaciones (26.33) y (26.34), vemos que A depende de la temperatura si la molécula tiene un momento dipolar permanente. Así esperamos, correctamente, que la ecuación de van der Waals sería más exacta si a se expresase en función de la temperatura.

Finalmente, observamos que la constante b de van der Waals está relacionada con el volumen de las moléculas y, por tanto, con σ. La figura 26.5 indica que el centro de una molécula sólo puede acercarse a la distancia σ del centro de la otra. Una molécula excluye, por consiguiente, el volumen molecular $v_x = \frac{4}{3}\pi\sigma^3$. Si las moléculas se vierten una a una en un recipiente, el volumen disponible para la primera es $\bar{V}$, y el disponible para la segunda, $\bar{V} - v_x$; si el volumen disponible para la i-ésima molécula es v_i, entonces $v_i = \bar{V} - (i-1)v_x$. El volumen promedio disponible es $\bar{V} - b = (\Sigma v_i)/N_A$. Es fácil demostrar que $(\Sigma v_i)/N_A = \bar{V} - \frac{1}{2}N_A v_x$, de modo que

$$b = \tfrac{1}{2}N_A v_x = \tfrac{2}{3}\pi N_A\sigma^3. \tag{26.40}$$

Pero el volumen de la molécula $v_m = \frac{4}{3}\pi(\sigma/2)^3 = v_x/8$; por tanto,

$$b = \tfrac{1}{2}N_A(8v_m) = 4N_A v_m. \tag{26.41}$$

Como $N_A v_m$ es el volumen de todas las moléculas, b es cuatro veces este valor. Aplicando

la ecuación (26.40) para expresar σ^3 en función de b, la ecuación (26.39) se transforma en

$$a = \frac{4\pi^2 N_A^3 A}{9b}. \tag{26.42}$$

A partir del diámetro molecular σ, puede calcularse b aplicando la ecuación (26.40). Entonces, conociendo A, podemos calcular la constante a empleando la ecuación (26.42).

26.6 LEYES DE INTERACCION

Considerando que la ecuación de van der Waals no es particularmente buena para interpretar los datos p-V-T, parece que el poder calcular las constantes a y b es una victoria engañosa. El alcance más importante logrado es la ilustración de la técnica empleada para ello. Al analizar la forma de proceder a partir de la energía de interacción de dos moléculas para encontrar las constantes macroscópicas a y b, hemos ganado claridad acerca de los refinamientos y modificaciones que podrían realizarse para obtener una ecuación de estado más precisa que la ecuación de van der Waals. Aun sin esta claridad, es consolador poder calcular las constantes de van der Waals de propiedades en apariencia tan independientes como el índice de refracción, la constante dieléctrica y la energía de ionización de la molécula.

Volviendo a la energía de interacción de dos moléculas como una función de la distancia, vemos que la energía a distancias grandes disminuye como $1/r^6$ hasta que r alcanza el valor σ. En $r \leqslant \sigma$, la energía se hace infinitamente positiva; esto se indica en la figura 26.6(a) por medio de la línea vertical. Esta forma de la energía de interacción resulta de la suposición de que las moléculas son «esferas duras» de diámetro σ.

Al considerar la nube electrónica difusa alrededor de la molécula, sería sorprendente que ésta se comportara como una esfera dura de diámetro definido. La repulsión intermolecular debe manifestarse suavemente a medida que las nubes electrónicas empiezan a ocupar sus mutuos dominios. La energía de repulsión se ha expresado en muchas formas matemáticas distintas. Una de las formas más comunes es un término proporcional a $1/r^n$, donde n es un entero grande. La energía de interacción total puede entonces expresarse como

$$U_i = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n}. \tag{26.43}$$

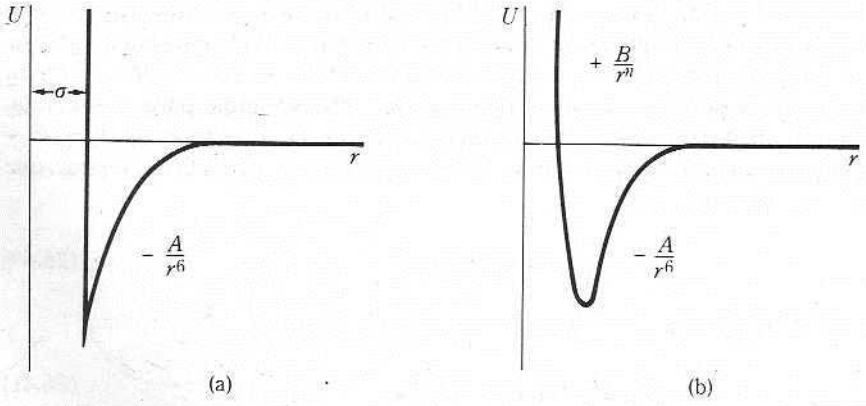


Fig. 26.6 Energía de interacción en función de la distancia de separación. (a) Potencial de van der Waals. (b) Potencial de Lennard-Jones.

Esta forma de la ley de interacción se denomina potencial de Lennard-Jones. En la práctica, la ley es más fácil de aplicar si $n = 12$, y entonces se denomina potencial 6-12. En la figura 26.6(b) se indica la forma del potencial Lennard-Jones.

Pueden hacerse otras modificaciones a la energía de interacción agregando términos adicionales de atracción de la forma $1/r^8$, para la interacción dipolo-cuadrupolo, e incluso términos mayores para las interacciones multipolares más altas. Estos términos más altos se originan porque la distancia entre las cargas negativa y positiva de un dipolo molecular no es infinitesimal, sino finita. Comparativamente hablando, estos términos altos hacen contribuciones pequeñas a la energía de interacción.

26.7 COMPARACION DE LAS CONTRIBUCIONES A LA ENERGIA DE INTERACCION

En la sección 26.1 se demostró que la temperatura de ebullición es una medida cualitativa de la energía de interacción entre las moléculas de la sustancia. En la energía de interacción participan tres contribuciones:

1. El efecto de orientación, producido por la acción mutua de los momentos dipolares permanentes de las moléculas.
2. El efecto de distorsión, producido por la interacción de un momento dipolar inducido de una molécula con el momento dipolar permanente de otra.
3. El efecto de dispersión; producido por la sincronización del movimiento electrónico en dos moléculas, lo que origina momentos dipolares momentáneos orientados de forma que causan atracción entre las mismas.

Primero comparamos la energía de interacción, las temperaturas de ebullición, de moléculas que no tienen momentos dipolares permanentes. La energía de interacción se debe sólo al efecto de dispersión, y éste, según la ecuación (26.32), depende de la polarizabilidad α_0 y de $h\nu_0$, término que podemos considerar como la energía de enlace del electrón menos unido a la molécula. En la mayoría de las moléculas, $h\nu_0 \approx 10$ eV ≈ 1 MJ/mol y no cambia mucho para moléculas diferentes; supondremos que todas las moléculas del análisis tienen este valor. En la tabla 26.4 se indican el número de electrones N, las polarizabilidades α_0 y las temperaturas de ebullición T_b para algunas moléculas simples que no tienen momentos dipolares permanentes. Como es de esperar, la temperatura de ebullición aumenta con el aumento de α_0. Los átomos con más electrones tienen nubes electrónicas más grandes y difusas que se deforman con mayor facilidad en un campo; por tanto, la polarizabilidad es mayor, lo que se refleja en una energía de interacción y en una temperatura de ebullición más altas.

Como regla general, podemos afirmar que cuantos más electrones tenga una molécula, más grande y más móvil será la nube que éstos forman. La nube grande y difusa se deforma fácilmente, de modo que la polarizabilidad, la energía de dispersión y la tempera-

Tabla 26.4

Molécula	He	Ne	Ar	Kr	Xe
N	2	10	18	36	54
$\alpha_0/(10^{-40}\ \mathrm{C\ m^2/V})$	0,226	0,436	1,81	2,74	4,46
T_b/K	4,216	27,3	87,3	119,9	165,1

Tabla 26.5

Molécula	H_2	N_2	O_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
N	2	14	16	10	18	26
$\alpha_0/(10^{-40}\ C\ m^2/V)$	0,90	1,91	1,72	2,9	5,0	7,1
T_b/K	20,4	77,3	90,2	111,7	184,5	231

tura de ebullición son todas grandes. En la tabla 26.5 se indican algunos ejemplos de estas moléculas con $\mu = 0$. El aumento de la temperatura de ebullición de los hidrocarburos al aumentar el peso molecular es, por supuesto, un resultado del incremento del número de electrones, y no está relacionado inmediatamente con su mayor masa.

A continuación, examinamos el efecto de un momento dipolar permanente, escogiendo primero un grupo de moléculas pequeñas con casi el mismo número de electrones, de manera que α_0 es casi la misma, tal como se ilustra en la tabla 26.6. La presencia del momento dipolar es el isobutileno y en la trimetilamina produce un ligero aumento de la temperatura de ebullición. El efecto no es muy pronunciado, debido a que los momentos dipolares no son muy grandes. En la tabla 26.7 se indica el efecto de momentos dipolares altos en moléculas de tamaño moderado. En estos compuestos, las polarizabilidades son prácticamente las mismas; los momentos dipolares son grandes y se observa un efecto pronunciado en la temperatura de ebullición.

Si las moléculas son grandes (tienen muchos electrones), la presencia o ausencia de un momento dipolar no influye prácticamente en las temperaturas de ebullición (véase Tabla 26.8). Los tres diclorobencenos tienen casi el mismo valor de $\alpha_0 = 17 \times 10^{-40}$ C m^2/V; para los tres dinitrobencenos, $\alpha_0 = 21 \times 10^{-40}$ C m^2/V. En estas moléculas grandes, la interacción por dispersión es el factor más importante de la energía de cohesión. La presencia o ausencia del momento dipolar en los diclorobencenos influye poco en la temperatura de ebullición. En el caso de los dinitrobencenos, el aumento en el momento dipolar de 0 a 20×10^{-30} C m produce sólo un cambio de 20 K en la temperatura de ebullición. Compárese este cambio con el cambio que se produce en el óxido de etileno y el

Tabla 26.6

Molécula	Isobutano	Isobutileno	Trimetilamina
Fórmula	$(CH_3)_3CH$	$(CH_3)_2C{=}CH_2$	$(CH_3)_3N$
$\alpha_0/(10^{-40}\ C\ m^2/V)$	9,30	9,30	8,99
$\mu/10^{-30}$ C m	0,440	1,63	2,23
T_b/K	263	267	278

Tabla 26.7

Molécula	Propano	Dimetil éter	Oxido de etileno
Fórmula	$(CH_3)_2CH_2$	$(CH_3)_2O$	C_2H_4O
$\alpha_0/(10^{-40}\ C\ m^2/V)$	7,1	6,7	5,8
$\mu/10^{-30}$ C m	0,28	4,34	6,34
T_b/K	231	248	284

Tabla 26.8

	Diclorobenceno			Dinitrobenceno		
	para	meta	orto	para	meta	orto
$\mu/10^{-30}$ C m	0	5,74	8,34	0	13,0	20
T_b/K	446	445	453	572(subl)	576	592

propano, donde un aumento en μ de 0 a 6,34 $\times$ 10^{-30} C m aumenta la temperatura de ebullición en 53 K.

Podemos concluir que cuanto más grande y más complicada sea una molécula, menos importancia tiene la presencia o ausencia del momento dipolar en la energía de interacción. El momento dipolar en una molécula grande debe ser bastante grande para que ejerza un efecto en la energía de interacción.

26.7.1 Fluoruro de hidrógeno, agua, alcoholes, aminas

Volvemos al análisis de moléculas pequeñas y consideremos el alcohol etílico, que tiene

$$\alpha_0 = 5{,}8 \times 10^{-40} \text{ C m}^2/\text{V}$$

y

$$\mu = 5{,}67 \times 10^{-30} \text{ C m}.$$

Según nuestra experiencia con el dimetil éter y el óxido de etileno, deberíamos esperar una temperatura de ebullición cuyo valor esté entre los valores de estos compuestos; es decir, un valor poco menor que 284 K. La temperatura de ebullición del alcohol etílico es, sin embargo, 70 K más alta, 352 K. Podemos comparar HF; $\alpha_0 = 0{,}9 \times 10^{-40}$ C m^2/V, $\mu =$ $= 6{,}37 \times 10^{-30}$ C m. Al observar el óxido de etileno, que tiene el mismo μ pero una α_0 considerablemente más alta, debemos esperar que el HF hierva a una temperatura más baja que 284 K. El HF hierve a 291 K. El agua y el amoniaco se comportan de forma análoga. En la tabla 26.9 se ilustran las propiedades de los diferentes compuestos. Al comparar algunos de los compuestos situados a la izquierda de esta tabla con el óxido de etileno, todos deberían tener temperaturas de ebullición considerablemente menores que 284 K. El metano y el neón cumplen lo esperado; el amoniaco tiene una temperatura de ebullición algo menor, pero no tan baja como la esperada. El agua tiene una temperatura de ebullición 90 K *más alta* que la del óxido de etileno. Como el NH_3, el HF y el H_2O son moléculas muy pequeñas, podría argüirse que este aumento en la energía de interacción

Tabla 26.9

Molécula	Neón	Metano	Amoniaco	Agua	Fluoruro de hidrógeno	Oxido de etileno
Fórmula	Ne	CH_4	NH_3	H_2O	HF	C_2H_4O
$\alpha_0/(10^{-40}$ C m^2/V)	0,436	2,88	2,60	1,77	0,89	5,8
$\mu/10^{-30}$ C m	0	0	4,87	6,17	6,37	6,34
T_b/K	27,3	111,7	240	373	293	284

resulta de la interacción dipolo-dipolo a distancias muy próximas. En realidad, esto no es así, como puede demostrarse al comparar el fluoruro de metilo con el alcohol metílico, que tienen esencialmente el mismo tamaño, tal como se indica en la tabla 26.10. El alcohol metílico tiene valores menores de α_0 y μ; en consecuencia, debería tener una temperatura de ebullición *menor*. No obstante, la temperatura de ebullición es mayor en 143 K. Un último ejemplo lo suministran el etanol y el éter dietílico. Estas moléculas tienen prácticamente el mismo tamaño, como se muestra en la tabla 26.11. Puede observarse que la temperatura de ebullición del etanol es demasiado alta, aproximadamente unos 100 K.

La mayoría de los compuestos con grupos OH, NH o NH_2, tienen temperaturas de ebullición más altas que las previstas en razón de sus momentos dipolares y polarizabilidades. Entre los fluoruros, sólo el HF presenta esta anomalía; otros fluoruros se comportan normalmente.

Tabla 26.10

Fórmula	CH_3F	CH_3OH
$\alpha_0/(10^{-40}\ C\ m^2/V)$	4,27	3,3
$\mu/10^{-30}\ C\ m$	6,04	5,67
T_b/K	195	338

Tabla 26.11

Fórmula	CH_3OCH_3	C_2H_5OH
$\alpha_0/(10^{-40}\ C\ m^2/V)$	6,7	5,18
$\mu/10^{-30}\ C\ m$	4,34	5,67
T_b/K	248	352

26.8 EL ENLACE DE HIDROGENO

Las anomalías observadas en las temperaturas de ebullición de los compuestos con grupos hidroxilos, amino e imino, indican que hay en éstos una energía de interacción adicional, independiente de la energía de interacción de van der Waals. La magnitud de esta energía es comparable a la de van der Waals, siendo del orden de 20 a 40 kJ/mol. Esta energía adicional resulta de la formación de un enlace débil entre los átomos de oxígeno en dos moléculas de metanol, por ejemplo. Un átomo de hidrógeno se encuentra entre los dos átomos de oxígeno enlazados. Este enlace se conoce con el nombre de *enlace de hidrógeno* y se le da la representación estructural convencional, O···H—O. Un enlace de hidrógeno puede formarse entre dos átomos altamente electronegativos cualesquiera; esta condición restringe el enlace de hidrógeno con el flúor, el oxígeno y el nitrógeno, de forma que se producen los tipos siguientes: F—H···F, O—H···O, N—H···N; y, por supuesto, tipos mixtos tales como el N—H···O. Los efectos del enlace del hidrógeno con el S y el Cl son muy débiles.

Aunque se ha escrito mucho para intentar explicar la estabilidad del enlace de hidrógeno, su naturaleza fundamental permanece algo oscura. Debido al rechazo de la posibilidad de asignar dos enlaces covalentes al átomo de hidrógeno, se ha puesto mucho énfasis en interpretarlo desde un punto de vista puramente electrostático. Este último concepto ha logrado aclarar con buen éxito algunas de las propiedades del enlace de hidrógeno. Recientemente, se planteó que el hidrógeno puede estar vinculado a más de un átomo mediante enlaces diferentes de los enlaces covalentes ordinarios, ya que implicarían tres núcleos en vez de dos, pero aun así, parecen tener algunas características del enlace covalente.

Una de las ilustraciones más claras del efecto del enlace de hidrógeno sobre las propiedades físicas, se indica en la gráfica de las temperaturas de ebullición de los hidruros correspondientes a los elementos de los grupos periódicos IV, V, VI y VII (Fig. 26.7); el eje horizontal separa un compuesto del siguiente. Las temperaturas de fusión de estos com-

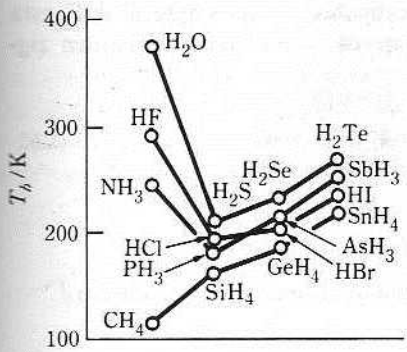
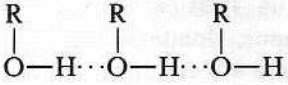


Fig. 26.7 Temperaturas de ebullición de los hidruros.

puestos presentan anomalías similares. Las altas temperaturas de ebullición del agua, amoniaco, alcoholes, aminas y fluoruro de hidrógeno, son una consecuencia del hecho de que esas sustancias se hallan enlazadas por el hidrógeno en el líquido como polímeros; por ejemplo, un alcohol líquido puede considerarse como una mezcla de polímeros,



Una vez aceptado el concepto según el cual estos tipos de compuestos pueden asociarse, surgen diversas observaciones.

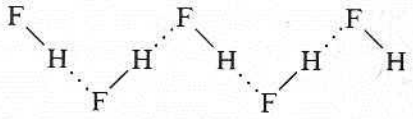
El enlace de hidrógeno explica las altísimas temperaturas de fusión y de ebullición de compuestos como los alcoholes, azúcares, ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos simples como el H_2SO_4, HNO_3, H_3BO_3. Un compuesto como la urea, NH_2—CO—NH_2, es sólido a temperatura ambiental, mientras que la acetona, CH_3—CO—CH_3, con igual número de electrones, es un líquido volátil a temperatura ambiente. En la urea hay enlaces de hidrógeno y la acetona puede formarlos sólo en la forma enólica, CH_2=C(OH)CH_3. El ácido bórico debería ser un gas o, por lo menos, un líquido volátil a temperatura ambiente; el BF_3, con el mismo número de electrones, es un gas. De hecho, el ácido bórico es un sólido no volátil que funde descomponiéndose a 185 °C. La fórmula, si se escribe correctamente como $B(OH)_3$, insinúa la posibilidad del enlace de hidrógeno.

Son comprensibles los valores poco comunes de las entropías de vaporización de estos líquidos asociados. Mientras los llamados líquidos normales tienen entropías de vaporización de 90 J/K mol, aproximadamente, los valores para los compuestos con enlaces de hidrógeno suelen ser más altos (aunque no siempre). Esto se ilustra por medio de los datos siguientes:

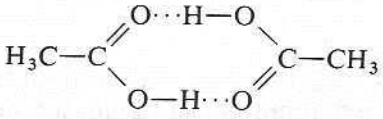
Compuesto	H_2O	NH_3	CH_3OH	CH_3NH_2	HF	CH_3COOH
ΔS_{vap}/(J/K mol)	109	97	105	97	26	62

En los casos para los cuales ΔS_{vap} es mayor que el valor normal, el líquido, como resultado de la asociación, tiene un grado de orden mayor que el líquido normal. Por tanto, la transición de líquido a gas va acompañada de un gran aumento de la entropía. Sustancias como el HF y el ácido acético (CH_3COOH), que tienen bajos valores de ΔS_{vap}, están polimerizadas incluso en el estado de vapor. Esta polimerización reduce el desorden en el vapor,

disminuyendo así la ΔS_{vap}. Independientemente de este hecho, se sabe que el HF está altamente polimerizado en el estado de vapor. Los polímeros conforman cadenas en zig-zag (o anillos). La cadena del HF tiene la estructura



El ácido acético en estado de vapor contiene una cantidad apreciable del dímero



Esto explica el bajo valor de ΔS_{vap} de esta sustancia.

El enlace de hidrógeno también afecta la apariencia del espectro infrarrojo. El grupo OH absorbe a una frecuencia de 3500 cm^{-1}. Si se mide el espectro de un compuesto hidroxílico en el estado de vapor, donde no hay enlaces de hidrógeno, la absorción presenta un pico nítido centrado en esta frecuencia. Si se examina el espectro de un compuesto con enlaces de hidrógeno, el pico se ensancha considerablemente y el centro se desplaza a una frecuencia más baja. El ensanchamiento del pico de absorción es característico del enlace de hidrógeno.

Los estudios de cristales por difracción de rayos X proporcionan evidencia adicional del enlace de hidrógeno en los sólidos. En el cristal de una sustancia que contenga grupos hidroxilos, algunas de las distancias oxígeno-oxígeno son anormalmente cortas, lo cual indica formación de enlaces entre esos oxígenos. Hay suficientes de estas distancias cortas para explicar la presencia de enlaces de hidrógeno en los grupos hidroxilos.

PREGUNTAS

26.1 Dibújense las gráficas de Debye para HF, HCl, HBr y HI gaseosos. Indíquense los tamaños relativos de las ordenadas al origen y las pendientes.

26.2 Explíquese por qué las fuerzas atractivas entre moléculas polares disminuyen cuando T aumenta. Compárese esto con la dependencia de T de la polarización molar de una sustancia polar en un campo externo.

26.3 Dibújese y explíquese el comportamiento de la polarización de una sustancia polar como una función de la frecuencia de un campo eléctrico externo.

26.4 Cuanto más grande sea una molécula, mayor es la energía de dispersión y más alto su temperatura de ebullición. Utilícese esta idea y la dependencia de T de la energía de atracción polar, para racionalizar la influencia relativa de μ sobre las temperaturas de ebullición mostradas en las tablas 26.6, 26.7 y 26.8.

PROBLEMAS

26.1 Combinando la ecuación de estado termodinámica con la ecuación de van der Waals, podemos mostrar que $(\partial \bar{U}/\partial \bar{V})_T = a/\bar{V}^2$. Por debajo de la temperatura crítica, la ecuación de

van der Waals predice, aproximadamente, que el volumen del líquido es b, y el volumen del gas RT/p. Suponiendo que la sustancia se ajusta a la ecuación de van der Waals, ¿qué aumento de la energía se produce en la expansión isotérmica de un mol de sustancia desde el volumen del líquido hasta el volumen del gas?

26.2 A. D. Buckingham y R. E. Raab [*J. Chem. Soc.* 5511 (1961)] midieron el valor límite de la polarización molar a presión cero de acetonitrilo gaseoso como una función de la temperatura.

$t/°C$	80,64	100,48	131,69	160,00
$P/(cm^3/mol)$	273,68	258,50	239,26	224,01

Utilizando el método de mínimos cuadrados para ajustar los datos, encuéntrese α_0 y μ para CH_3CN.

26.3 A partir de los valores de la tabla 26.3, calcúlese la refracción molar del butano, propeno y acetona.

26.4 A partir del valor de R_D en la tabla 26.3, calcúlese la polarizabilidad del agua.

26.5 Compárense las magnitudes de la energía de interacción promedio entre dos moléculas en las situaciones siguientes: un líquido con un volumen molar de 20 cm^3; un gas con un volumen molar de 20 000 cm^3.

26.6 El potencial de Lennard-Jones, $\epsilon = -A/r^6 + B/r^n$, puede expresarse en función de ϵ_m, la energía en el mínimo, y r_0, la distancia de separación en el mínimo. Encontrar A y B en función de r_0, ϵ_m y n. Exprésese el potencial en función de los nuevos parámetros. Si σ es la distancia de separación cuando $\epsilon = 0$, hállese la relación entre r_0 y σ.

26.7 Utilizando los resultados del problema 26.6, obsérvese la simplificación en la forma de ϵ si $n = 12$. Exprésese ϵ en función de ϵ_m y r_0 y en función de ϵ_m y σ si $n = 12$.

26.8 Calcúlese la energía de interacción de dispersión a 500 pm de separación entre dos moléculas de

a) neón, $\alpha_0 = 0{,}436 \times 10^{-40}$ C m^2/V; $N_A h\nu_0 = 2{,}080$ MJ/mol;
b) argón, $\alpha_0 = 1{,}81 \times 10^{-40}$ C m^2/V; $N_A h\nu_0 = 1{,}520$ MJ/mol;
c) criptón, $\alpha_0 = 2{,}74 \times 10^{-40}$ C m^2/V; $N_A h\nu_0 = 1{,}350$ MJ/mol;
d) xenón $\alpha_0 = 4{,}46 \times 10^{-40}$ C m^2/V; $N_A h\nu_0 = 1{,}170$ MJ/mol.

e) Grafíquense las temperaturas de ebullición de cada uno (Tabla 26.4) como una función de la energía de dispersión.

26.9 Para el agua, $\alpha_0 = 1{,}77 \times 10^{-40}$ C m^2/V, $\mu = 6{,}17 \times 10^{-30}$ C m, $N_A h\nu_0 = 1{,}216$ MJ/mol, y $\sigma = 276$ pm. A 20 °C, calcúlense y compárense las tres contribuciones a la interacción de un par de moléculas de agua a la distancia de máximo acercamiento.

26.10 Según la electrostática clásica, la polarizabilidad de una esfera perfectamente conductora en el vacío es igual a $4\pi\epsilon_0 r^3$, donde r es el radio de la esfera. Utilizando esta relación, y los datos de la tabla 26.2, compárense los radios calculados de las especies de la segunda fila de la tabla 26.2; O^{2-}, F^-, Ne, y así sucesivamente.

27

Estructura de los sólidos

27.1 DISTINCION ESTRUCTURAL ENTRE SOLIDOS Y LIQUIDOS

Como siempre es posible distinguir entre un sólido cristalino y las fases no cristalinas como los líquidos y los «sólidos» amorfos, aplicaremos la palabra «sólido» solamente a los sólidos *cristalinos*. Estructuralmente, las partículas constituyentes de un sólido cristalino (átomos, moléculas o iones) están dispuestas en un patrón ordenado y repetitivo en tres dimensiones. Si observamos ese patrón en una región pequeña del cristal, podemos predecir con precisión las posiciones de las partículas en cualquier región del cristal con independencia de la distancia hasta la región de observación. El cristal tiene *ordenamiento de largo alcance*.

Las partículas que constituyen un líquido no están dispuestas de esa forma tan precisa. En una pequeña región de un líquido puede parecer que existe un patrón de disposición. Sin embargo, si observamos una región vecina, el patrón será un tanto distinto o, en caso de ser muy semejante, no podrá ser unido con precisión al de la primera región. Desde el punto de vista de la disposición de las partículas, un líquido tiene *ordenamiento de corto alcance*, pero carece del ordenamiento de largo alcance que caracteriza a los sólidos. La figura 27.1 ilustra esta diferencia en dos dimensiones. La diferencia entre el sólido y el líquido es la diferencia entre dos formas de meter canicas en una caja: pueden disponerse cuidadosamente fila tras fila o pueden simplemente vaciarse dentro de la caja.

La disposición irregular de las partículas en el líquido provoca la aparición de vacíos

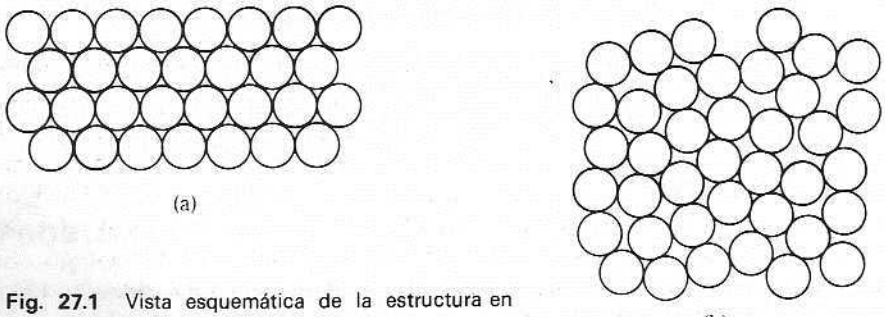


Fig. 27.1 Vista esquemática de la estructura en (a) un cristal y (b) un líquido.

o agujeros en varios puntos de esta estructura. Obsérvese que en la figura 27.1(b) existe una disposición *casi* regular alrededor de muchas de las partículas. La presencia de los huecos demanda un mayor volumen y, en la mayoría de los casos, el volumen del líquido es mayor que el volumen del sólido. La facilidad de flujo también está relacionada con este mayor volumen del líquido. Los «sólidos» amorfos tienen las mismas características estructurales de los líquidos y resulta conveniente considerarlos como líquidos extremadamente viscosos.

27.2 CLASIFICACION EMPIRICA DE LOS TIPOS DE SOLIDOS

No existe una forma única de clasificar a los sólidos. El método elegido depende en buena medida de los propósitos que se tengan. Por el momento, los clasificaremos de acuerdo con el tipo de enlace que mantiene unidas las partículas constituyentes del sólido.

Las especies individuales se unen en un cristal debido a uno de cuatro tipos de enlaces. Con esta base, distinguiremos cuatro tipos de sólidos: (1) metales, (2) cristales iónicos, (3) cristales de van der Waals y (4) cristales covalentes. Los cristales ligados mediante enlaces de hidrógeno suelen clasificarse con los cristales de van der Waals, ya que en ambos casos la fuerza del enlace es del mismo orden de magnitud. Sin embargo, como la disposición de los átomos de hidrógeno en una molécula permite enlaces de hidrógeno sólo en ciertas direcciones especiales, los cristales de enlaces de hidrógeno tienen algunas de las características de los cristales covalentes.

En los tres primeros tipos de sólidos (metales, cristales iónicos y cristales de van der Waals), las fuerzas de interacción que mantienen unidas a las partículas no actúan en ninguna dirección preferente; en los cristales covalentes, los enlaces se forman sólo en direcciones especiales debido al carácter direccional del enlace covalente. Los principios que rigen la dirección de la formación del enlace en los cristales covalentes son los mismos que rigen el enlace covalente en las moléculas.

27.3 REQUISITOS GEOMETRICOS DE LAS ESTRUCTURAS DENSAMENTE EMPAQUETADAS

Si nos preguntamos cómo pueden disponerse los átomos o las moléculas de una manera regular para construir un cristal, da la impresión de que las posibilidades son ilimitadas. Si bien existe gran número de disposiciones posibles, sólo un pequeño número de éstas se presenta una y otra vez. Un factor que limita las posibilidades es que la disposición debe ser la más estable energéticamente. Se permite cierta desviación de este principio, pero, en general, las diferentes formas cristalinas no difieren mucho en energía. Las energías de las transiciones entre diferentes formas cristalinas de una sustancia suelen ser del orden de 1 kJ/mol.

Consideremos primero aquellos cristales en los cuales la energía de interacción entre las partículas no depende de la dirección de aproximación. Según se aproximan dos partículas, la energía del sistema disminuye y alcanza un mínimo a alguna distancia. El sistema de dos partículas tiene su mayor estabilidad en ese punto. Si se introduce una tercera partícula, la energía del sistema disminuye aún más. La máxima estabilidad se alcanza cuando cada partícula del agregado está rodeada por el mayor número posible de vecinos. Es decir, las partículas deben estar empaquetadas lo más densamente posible. Si las partículas son esferas del mismo tamaño, el problema se reduce a cómo empaquetar el mayor número posible de pelotas en un espacio dado.

Está claro que las pelotas deben acomodarse en capas, y que cada capa debe estar densamente empaquetada. Comenzamos disponiendo la capa como se muestra en la figura 27.2. En la capa, cada esfera tiene seis primeros vecinos. Para construir el cristal en tres dimensiones, apilamos las capas una encima de otra, de manera regular. Después de acomodar la segunda capa se presentan dos posibilidades. Consideremos la esfera A de la figura y supongamos que las esferas de la capa siguiente se anidan en las posiciones de los huecos marcados con los puntos. Tres de éstas harán contacto con A. En esta segunda capa hay un hueco sobre A, pero también hay huecos sobre las posiciones marcadas con las cruces. Entonces la tercera capa puede repetir la disposición de la primera o no. Si lo hace, entonces sólo hay dos tipos de capas, designadas x e y, y el patrón de capas es $xyxyxy\ldots$ Si la tercera capa no repite la primera, se designa por z y el patrón de capas es $xyzxyzxyz\ldots$ † Estas dos disposiciones son muy comunes en metales y en los cristales de van der Waals compuestos de moléculas prácticamente esféricas como CH_4, HCl, Ar.

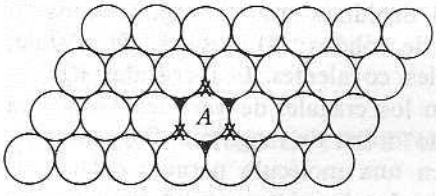


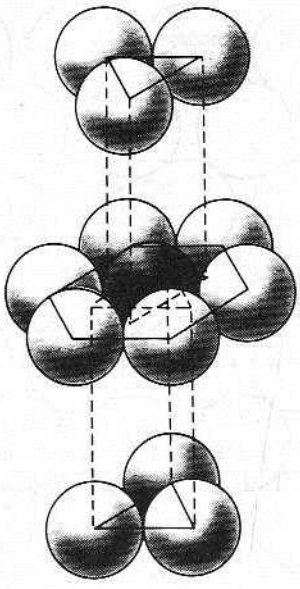
Figura 27.2

La disposición de las capas densamente empaquetadas en el patrón $xyxy\ldots$ es la estructura hexagonal de empaquetamiento denso (hcp); el patrón $xyzxyz\ldots$ es la estructura cúbica de empaquetamiento denso (ccp) o cúbica centrada en las caras (fcc). En cada una de estas estructuras, cada esfera está en contacto con otras doce; seis en su propia capa, tres en la capa superior y tres en la inferior. El número de coordinación doce de estas estructuras se muestra esquemáticamente en las figuras 27.3(a) y (b), y en una imagen distinta en las figuras 27.3(c) y (d). Las estructuras hcp y fcc son las estructuras típicas encontradas en los metales. El alto número de coordinación (doce) de estas estructuras genera un cristal de densidad comparativamente grande.

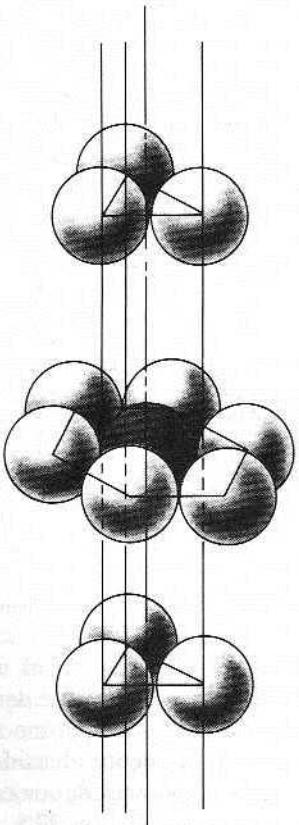
En algunas estructuras el patrón de repetición de las capas densamente empaquetadas es más complicado, y la notación CH resulta muy útil para describir esta estructura. Supóngase que escogemos una capa densamente empaquetada, si las dos capas vecinas de ésta son idénticas, designaremos a la capa por H, ya que la repetición de estas capas produciría la estructura hexagonal de empaquetamiento denso. Por tanto, la alternación $xyxyxy\ldots$ se designará $HHHH\ldots$ Si las dos capas vecinas a la seleccionada no son idénticas, designamos la capa C, ya que la repetición de capas de esta clase construiría la estructura cúbica densamente empaquetada (fcc). Por tanto, el patrón de repetición $xyzxyz\ldots$ se denota $CCCC\ldots$ Son posibles patrones de repetición más sofisticados; por ejemplo, en el lantano, la repetición es $xyxzxyxz\ldots$, que se convierte en $HCHCHC\ldots$, y en el samario, tenemos $xyxyzyzx\ldots$, que se convierte en $HHCHHC\ldots$ La relativa sencillez de la notación CH para estas complejas repeticiones es evidente.

Otra disposición común de esferas que se presenta en unos cuantos metales es la cúbica centrada en el cuerpo (bcc), que se construye con capas dispuestas según se muestra en la figura 27.4. La segunda capa se acomoda en los huecos de la primera y el patrón de capas es $xyxy\ldots$ En estas capas el número de primeros vecinos alrededor de cualquier esfera es cuatro, en comparación con seis para las capas densamente empaquetadas. En la

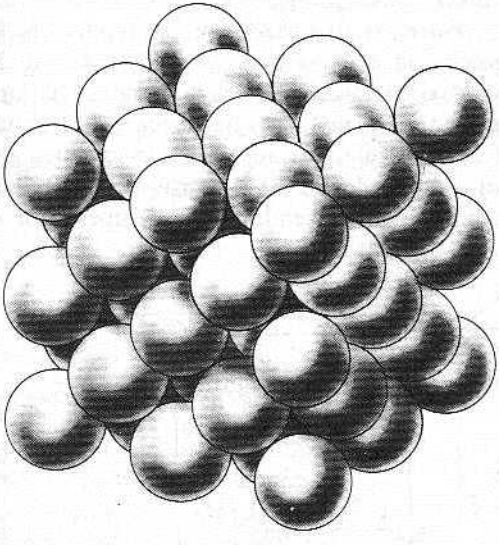
† Para entender este argumento pueden utilizarse veinte o treinta canicas o monedas.



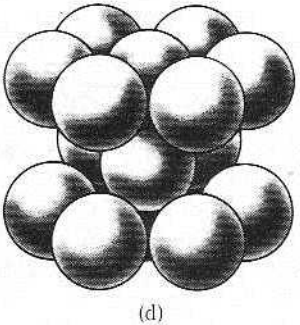
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 27.3 Estructuras densamente empaquetadas. (a) y (c) fcc. (b) y (d) hcp.

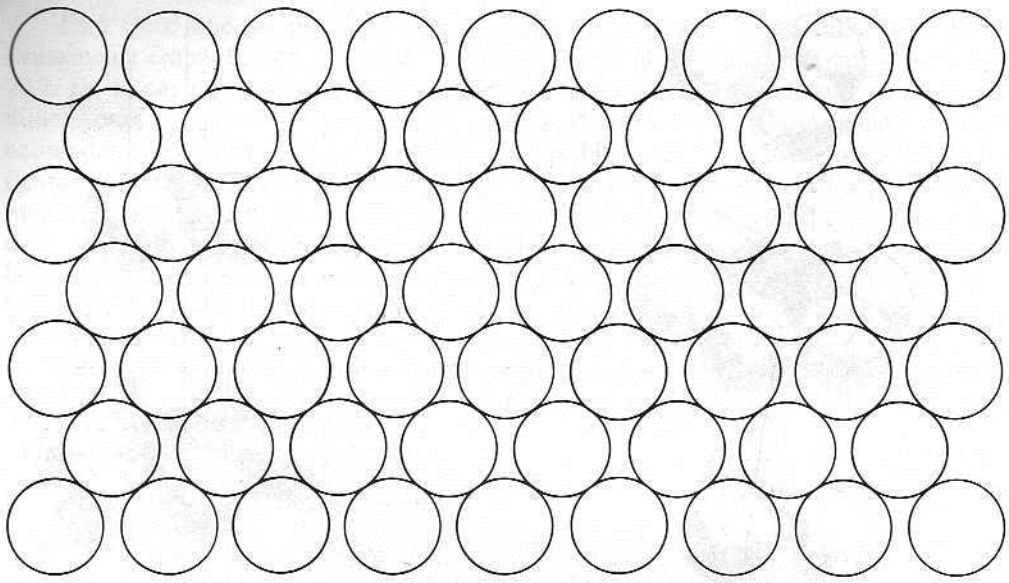


Fig. 27.4 Capa más densamente empaquetada en la estructura bcc.

estructura centrada en el cuerpo, el número de coordinación total es ocho; hay cuatro primeros vecinos dentro de la capa más densamente empaquetada, dos en la capa superior y dos en la inferior. Como resultado de este empaquetamiento menos eficiente, la estructura bcc tiene menor densidad inherente que las estructuras hcp o fcc.

Las posiciones de los centros de los átomos de las tres estructuras se muestran de otra manera en la figura 27.5. Para describir completamente estas estructuras es necesario especificar la longitud de la arista a del cubo fundamental en las disposiciones centrada en la cara y centrada en el cuerpo. La estructura hexagonal de empaquetamiento denso necesita la especificación de dos longitudes, la distancia de primeros vecinos a dentro de la capa densamente empaquetada y la distancia c entre las dos capas que se repiten. Si las esferas fueran verdaderas esferas rígidas, la geometría exigiría que $c = 1{,}633a$. Como las partículas de un cristal no son verdaderas esferas rígidas, esta relación no se cumple exactamente; a y c deben especificarse por separado. En metales que tienen la estructura hcp, la relación casi se satisface. La tabla 27.1 relaciona unos cuantos metales que cristalizan en estas tres estructuras, junto con valores de los parámetros de la malla.

Obsérvese que el cobalto puede ser fcc o hcp dependiendo de la temperatura de

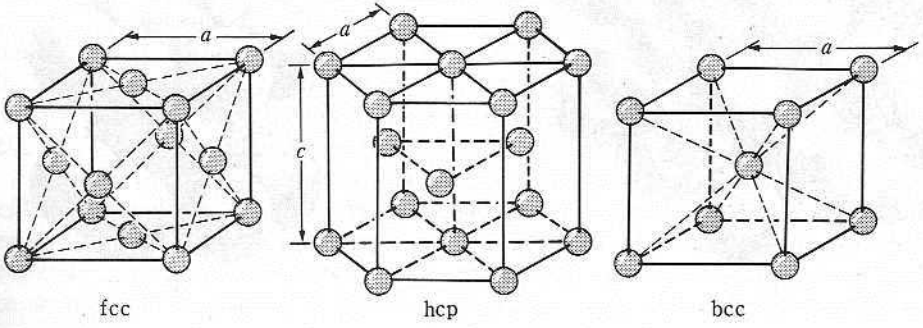


Fig. 27.5 Localización de los centros atómicos en las estructuras fcc, hcp y bcc.

Tabla 27.1
Estructuras cristalinas y constantes de malla para metales comunes

Cúbica centrada en la cara				Hexagonal de empaquetamiento denso			Cúbica centrada en el cuerpo	
Metal	a/pm	Metal	a/pm	Metal	a/pm	c/pm	Metal	a/pm
Co(β)	355	Ni	352	Co(α)	251	407	Cr	288
Cu	362	Pd	389	Mg	321	521	Fe	287
Au	408	Pt	392	Ti	295	468	W	316
Pb	495	Ag	409	Zn	266	495	Na	429

cristalización. Algunos metales tienen estructuras que son ligeras distorsiones de éstas; el mercurio, por ejemplo, tiene una estructura romboédrica parecida a la fcc que ha sido comprimida a lo largo de una de las diagonales.

27.3.1 Empaquetamiento en cristales iónicos

El empaquetamiento de esferas en cristales iónicos se complica por el hecho de que los iones están cargados positiva o negativamente. Supongamos que las cargas eléctricas de los iones positivos y negativos son las mismas, aunque de signo opuesto. Para construir una estructura eléctricamente neutra, se requiere que el número de iones negativos alrededor de cada ion positivo sea el mismo que el número de iones positivos alrededor de cada ion negativo. Si los iones positivos y negativos tienen el mismo tamaño, encontramos que no es posible construir una capa de iones positivos y negativos alternantes con seis iones positivos alrededor de cada ion negativo, y viceversa, para dar una coordinación total de doce iones positivos alrededor de cada ion negativo. La coordinación más alta posible, para que la estructura sea eléctricamente neutra, es aquella que tiene las capas más densamente empaquetadas en la manera mostrada en la figura 27.6(a). En la capa, cada ion positivo (círculos sombreados) está rodeado de cuatro iones negativos (círculos blancos) y cada ion negativo por cuatro iones positivos. Apilando capas de este tipo en el orden *xyxy*... genera una estructura de tipo cúbico en la cual la partícula central es un ion de una carga, con ocho iones de carga opuesta en los vértices del cubo. La estructura consta de dos mallas cúbicas simples interpenetrantes (en la Fig. 27.19 se muestra una malla cúbica

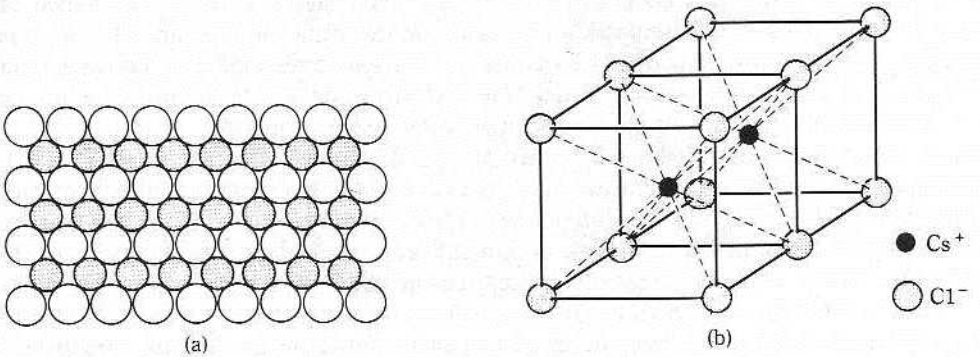


Fig. 27.6 (a) Una capa en la estructura CsCl; (b) estructura del CsCl.

simple). Las posiciones de una de ellas están ocupadas por iones positivos, mientras que las de la otra están ocupadas por iones negativos. El resultado es la estructura del cloruro de cesio, CsCl (véase Fig. 27.6b).

En muchos cristales iónicos se llega a un compromiso curioso. Por ejemplo, el cristal NaCl se basa en dos mallas densamente empaquetadas (fcc) interpenetrantes. Las posiciones de una malla están ocupadas por iones positivos y las de la otra por iones negativos. Consideremos el cubo unitario de la estructura fcc de la figura 27.7(a). Existe un vacío, o agujero, resaltado por el octaedro del centro de la figura. En cada arista del cubo unitario está centrado un hueco octaédrico idéntico (véase Fig. 27.7b). Cada hueco está en el centro de un octaedro que tiene átomos en cada uno de los seis vértices. Los centros de estos huecos octaédricos ocupan las posiciones de una malla fcc, que interpenetra la malla en la que están localizados los átomos. Estos huecos pueden ser ocupados por pequeños átomos de impurezas como H, B, C, N. Muchos carburos, hidruros, boruros y nitruros de metales son compuestos *intersticiales* formados de esta manera.

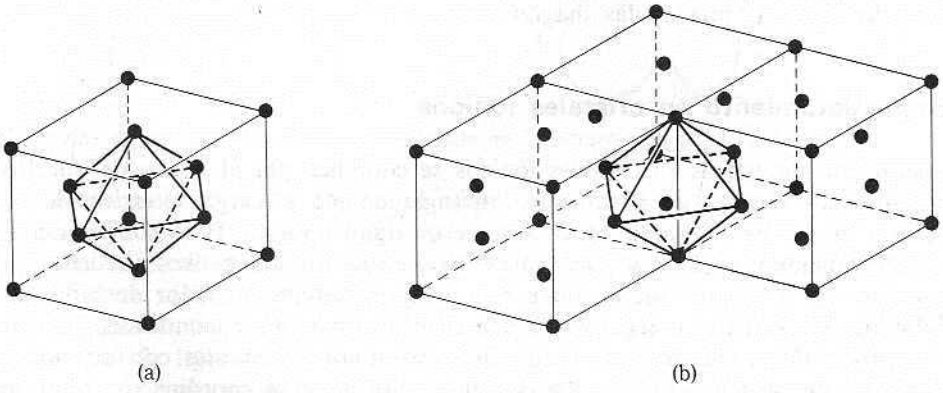


Fig. 27.7 Huecos octaédricos en la estructura fcc. (a) Hueco central; (b) Hueco centrado en una arista.

Si deseamos colocar partículas comparativamente grandes en estos huecos, entonces todas las partículas de la malla original deben separarse; la estructura se expande para agrandar los agujeros hasta el tamaño suficiente. Podemos considerar la estructura del cloruro de sodio como una disposición fcc de los átomos de cloro que se ha dilatado lo suficiente para admitir a los iones de sodio en los huecos octaédricos. El resultado es que ninguna de estas dos mallas interpenetrantes está densamente empaquetada en el sentido de tener a todas las partículas en contacto como en los metales, pero ambas tienen la simetría de la malla densamente empacada fcc. Cada ion de sodio está en contacto con seis iones de cloro, y cada ion de cloro está en contacto con seis iones de sodio, coordinación 6-6. La figura 27.8 muestra la estructura del NaCl; el acomodo fcc de los iones negativos de cloro es evidente; hay un ion de sodio en el centro del cubo.

Además de la estructura del CsCl, coordinación 8-8, y de la estructura del NaCl, coordinación 6-6, existen dos estructuras con coordinación 4-4, la estructura cúbica de ZnS (blenda de cinc) y la estructura hexagonal de ZnS (wurtzita) (véanse Figs. 27.9a y b). Obsérvese que la estructura de la blenda de cinc es una disposición fcc de los iones de azufre. Hay un hueco con coordinación tetraédrica en cada vértice del cubo; los iones de cinc ocupan cuatro de los ocho huecos tetraédricos. En la wurtzita, los iones de azufre forman un acomodo hcp, y los iones de cinc ocupan la mitad de los huecos tetraédricos (véase Fig. 27.9c).

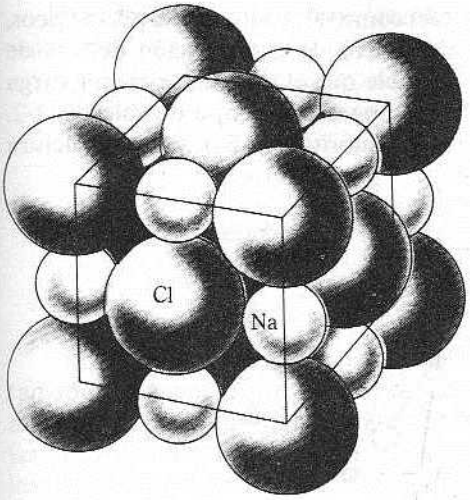


Fig. 27.8 La estructura de NaCl.

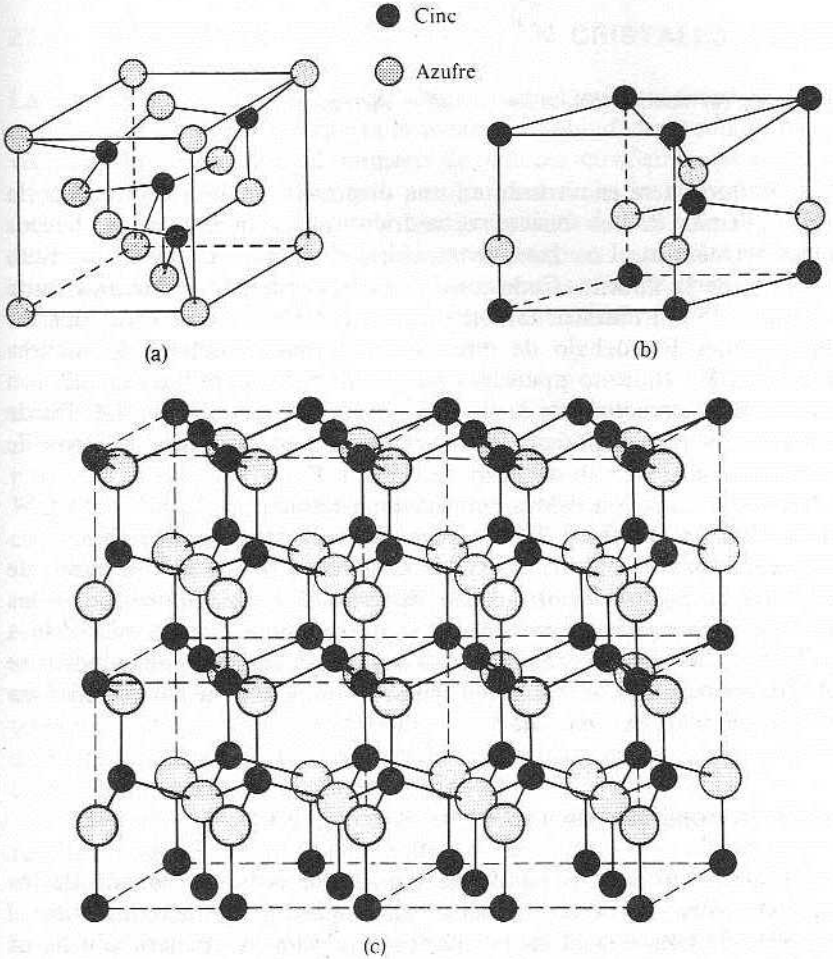


Fig. 27.9 (a) Celda unitaria en ZnS cúbico, blenda de cinc. (b) Celda unitaria en ZnS hexagonal, wurtzita. (c) Estructura de la wurtzita mostrando la simetría hexagonal.

El tipo de compuestos con valencias asimétricas como el CaF_2 y Na_2O, cúbicos, tienen estructuras más complicadas, debido a que el número de coordinación del ion de mayor carga, el Ca^{2+} en el caso de CaF_2, debe ser el doble que el del ion de menor carga para que el cristal sea eléctricamente neutro. Para los compuestos del tipo de valencia 1-2, las estructuras típicas son la estructura cúbica de la fluorita (CaF_2) y la estructura tetragonal del rutilo (TiO_2) (véase Fig. 27.10).

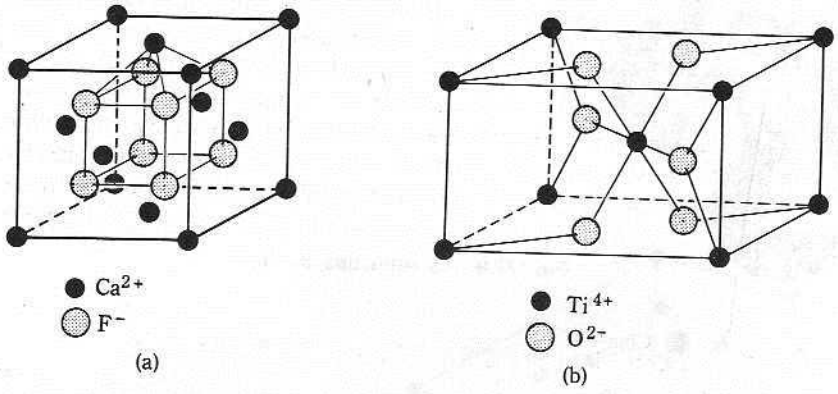


Fig. 27.10 Celdas unitarias en (a) fluorita (cúbica) y (b) rutilo (tetragonal).

Los iones Ca^{2+} de la fluorita se encuentran en una disposición cúbica centrada en la cara. Esta malla tiene, además de los huecos octaédricos antes mencionados, huecos coordinados de manera tetraédrica. Los huecos tetraédricos de la estructura fcc están ocupados por los iones F^- de la fluorita. Cada ion F^- está coordinado tetraédricamente con iones Ca^{2+}. La figura 27.10(a) muestra también que el ion Ca^{2+} de la cara superior está conectado a cuatro iones F^- debajo de éste; además, está conectado de manera similar a otros cuatro iones F^- (que no aparecen) por encima. La coordinación del ion Ca^{2+} es ocho, y se describe la estructura de la fluorita como de coordinación 8-4. Puede considerarse que la fluorita es una disposición cúbica centrada en las caras de iones de Ca^{2+} interpenetrado por un arreglo cúbico simple de iones F^-.

En el rutilo, que tiene coordinación 6-3, la coordinación tetraédrica de Ti^{4+} con O^{2-} y la coordinación triangular de O^{2-} con Ti^{4+} es evidente en la figura 27.10(b).

Hemos descrito la estructura de los metales y los cristales iónicos desde el punto de vista de la disposición de empaquetamiento denso de esferas. Es evidente que si las partículas no son esféricas, el empaquetamiento denso se hará de una manera adecuada a la forma de la partícula. No podemos esperar que unas moléculas en forma de cilindros se empaqueten como lo harían unas esferas; estas partículas se empaquetan para formar un cristal como lo hacen las cerillas en una caja.

27.3.2 Las reglas de la relación de radios

Un factor de gran importancia en los cristales iónicos es la diferencia en tamaño de los iones negativos y positivos. Pauling demostró cómo los requisitos geométricos para el empaquetamiento de esferas de tamaños diferentes pueden expresarse de manera sencilla en función de la relación de radios $\rho = r_p/r_g$, definida como la relación entre el radio del ion más pequeño, r_p, y el del ion más grande, r_g.

Para compuestos iónicos simples de valencia simétrica, las reglas de la relación de radios son:

ρ	$\rho < 0{,}414$	$0{,}414 < \rho < 0{,}732$	$\rho > 0{,}732$
Coordinación	4-4	6-6	8-8
Estructura	blenda de cinc o wurtzita	NaCl	CsCl

Estas reglas nos permiten predecir la estructura de un compuesto a partir de los tamaños relativos de los dos iones. Las reglas funcionan bastante bien cuando se aplican a muchos cristales iónicos diferentes de valencias diferentes. Hay al menos dos razones para las excepciones a las reglas de la relación de radios: (1) los iones no son esferas rígidas y (2) los iones de cargas opuestas no están en contacto.

27.4 REQUISITOS GEOMETRICOS EN CRISTALES COVALENTES

La excepción notable de la regla del empaquetamiento denso se presenta en los cristales covalentes, en los que se alcanza la máxima estabilidad no con el mayor número posible de vecinos, sino formando el número de enlaces covalentes permitidos en las direcciones adecuadas. Este requisito es una peculiaridad de la sustancia individual, por lo que para cristales covalentes no es posible una generalización del tipo de la contenida en las reglas de la relación de radios. No podemos construir estructuras típicas con la facilidad y confianza con la que dispusimos esferas en capas y luego apilamos capa sobre capa. En vez de esforzarnos con este conjunto de problemas individuales, haremos sólo unas cuantas observaciones elementales sobre el tema.

En primer lugar, son comparativamente pocos los sólidos unidos sólo por enlaces covalentes. La mayoría de los sólidos que tienen enlaces covalentes están unidos también por enlaces iónicos o de van der Waals. Es frecuente encontrar moléculas distintas unidas por enlaces covalentes y las moléculas ligadas en el cristal mediante enlaces de van der Waals. Los enlaces covalentes pueden mantener unido a un anión o catión complejo; los cationes y aniones están unidos en el cristal mediante enlaces iónicos.

Sólo aquellos átomos que forman cuatro enlaces covalentes producen una estructura repetitiva tridimensional empleando sólo enlaces covalentes. La estructura del diamante (véase Fig. 27.11) es una de varias estructuras relacionadas donde se emplean únicamente enlaces covalentes para hacer un sólido. La estructura del diamante está basada en una malla cúbica centrada en la cara en la cual están ocupados cuatro de los ocho huecos tetraédricos por átomos de carbono. Cada átomo de esta estructura está rodeado tetraédricamente por otros cuatro. No puede discernirse una molécula discreta en el diamante. El cristal completo es una molécula gigante.

En general, los sólidos covalentes tienen densidades comparativamente bajas como resultado de los bajos números de coordinación. Este efecto se intensifica en aquellos cristales en los que las unidades estructurales enlazadas covalentemente se agrupan en el cristal mediante fuerzas de van der Waals. La distancia entre dos unidades retenidas por fuerzas de van der Waals es bastante mayor que entre unidades retenidas por enlaces covalentes, iónicos o metálicos; estas grandes distancias producen sólidos con densidades comparativamente menores.

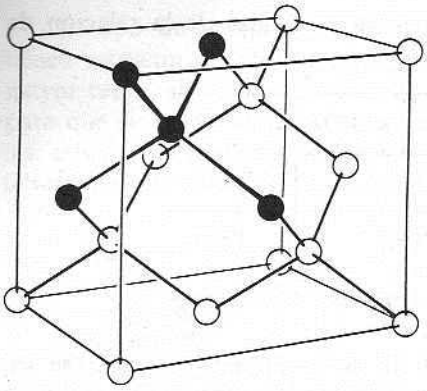


Fig. 27.11 Estructura del diamente.

27.5 SIMETRIA DE LOS CRISTALES

La simetría que presenta un cristal macroscópico es una consecuencia de la disposición simétrica de las unidades estructurales que componen el cristal. Para entender la elección de una unidad estructural y cómo se construye la estructura repetitiva a partir de esta unidad, estudiaremos el problema en dos dimensiones. Cualquier patrón repetitivo que ocupe el área de una superficie plana se basa en una unidad de este patrón que puede ser encerrada por un paralelogramo (véase Fig. 27.12). El patrón completo puede generarse trasladando este paralelogramo, el patrón unitario, por distancias definidas paralelas a sus bordes. Describimos el patrón unitario en función de dos vectores de longitudes a y b que constituyen dos lados del paralelogramo. Empezando en un punto y moviéndose un múltiplo entero cualquiera de la distancia a en la dirección del primer vector, alcanzamos un punto equivalente en el patrón; de manera similar, moviéndose un múltiplo entero de la distancia b en la dirección del segundo vector, alcanzamos un punto equivalente en el patrón. Los dos vectores son las *traslaciones primitivas* del patrón.

En dos dimensiones hay cinco posibles patrones unitarios, celdas unitarias, que pueden construir un patrón repetitivo mediante las traslaciones paralelas a las orillas (véase Fig. 27.13). La celda unitaria con el ángulo de 120° es interesante porque permite un eje de simetría triple o séxtuple en los puntos del patrón, que es un tipo de simetría permitida en los patrones bidimensionales.

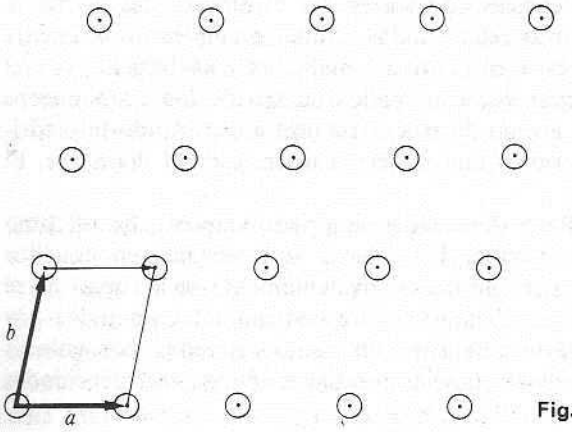


Fig. 27.12 Unidad del patrón en dos dimensiones.

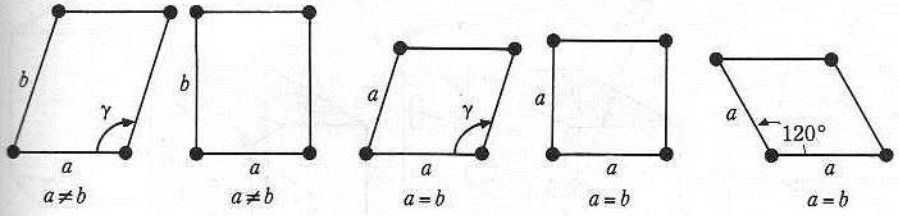


Fig. 27.13 Las cinco unidades patrón en dos dimensiones.

Para generar un patrón repetitivo en tres dimensiones, debe agregarse un vector de repetición adicional fuera del plano de los dos primeros. Los tres vectores definen un paralelepípedo. Cualquier patrón repetitivo en tres dimensiones tiene como celda unitaria un paralelepípedo. Existen siete paralelepípedos distintos, los designados por (*P*) o (*R*) en la figura 27.19 (pág. 696), que pueden generar mediante traslación cualquier patrón repetitivo en tres dimensiones. Los cristales se clasifican en siete *sistemas cristalinos* de acuerdo con la forma de la celda unitaria (las longitudes e inclinaciones de los vectores). Las longitudes de los vectores de traslación primitivos, los ejes de la celda unitaria, se designan mediante a, b y c. El ángulo entre a y b es γ, entre b y c es α y entre c y a es β. La tabla 27.2 lista las relaciones entre las longitudes y entre los ángulos para los sistemas cristalinos. En todos los casos las aristas de la celda unitaria son paralelas a las aristas o posibles aristas del cristal.

Tabla 27.2
Siete sistemas cristalinos

Ejes	Angulos	Sistema
$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	Triclínico
$a \neq b \neq c$	$\beta \neq \alpha = \gamma = 90°$	Monoclínico
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Ortorrómbico
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°; \gamma = 120°$	Hexagonal
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Tetragonal
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$	Romboédrico (trigonal)
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	Cúbico

27.6 CLASES DE CRISTALES

Habiendo dividido a los cristales en sistemas de acuerdo con las posibles formas de la celda unitaria, podemos hacer una división más de acuerdo con las combinaciones de elementos de simetría compatibles con cada sistema. Un elemento de simetría es una operación que lleva al cristal a coincidir consigo mismo. Los elementos de simetría son: la rotación sobre un eje, la reflexión en un plano, la inversión a través de un centro de simetría y la rotación inversión. Por ejemplo, consideremos el cubo simple mostrado en la figura 27.14(a). La rotación de 90° sobre el eje vertical lleva al cubo a coincidir consigo mismo. Este es un eje de simetría cuádruple. (Si una rotación de 360 °/p sobre un eje lleva a la figura a coincidir consigo misma, entonces el eje es un eje de simetría p-ple). El cubo tiene tres ejes de simetría cuádruples, simbolizados por los pequeños cuadrados en los extremos de los ejes. En la figura 27.14(b) se muestra un eje doble, rotación de 180°, simbolizado por unas elipses en los extremos de los ejes. El cubo tiene seis ejes dobles. Las

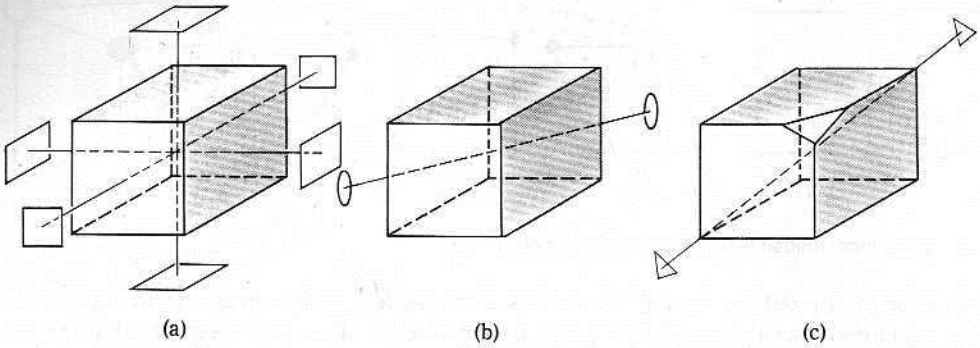


Fig. 27.14 Ejes de simetría para un cubo. (a) Cuádruple. (b) Doble. (c) Triple.

cuatro diagonales principales del cubo son ejes de simetría triples, simbolizados por los triángulos en la figura 27.14(c). Los ejes triples se han resaltado en la figura 27.14(c) truncando una esquina del cubo para mostrar el triángulo.

Un plano de simetría divide cualquier figura en imágenes especulares. El cubo tiene nueve planos de simetría, como se muestra en la figura 27.15.

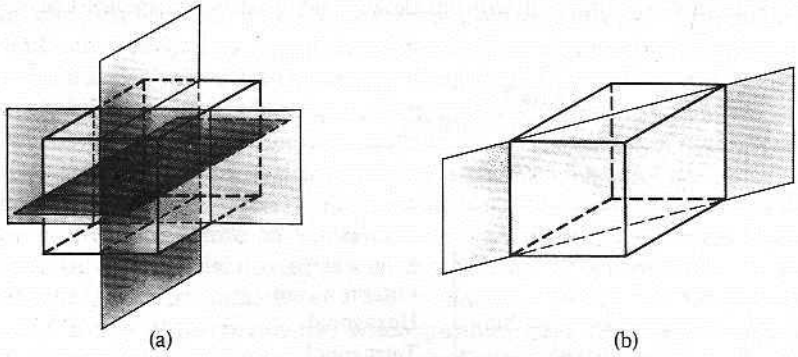
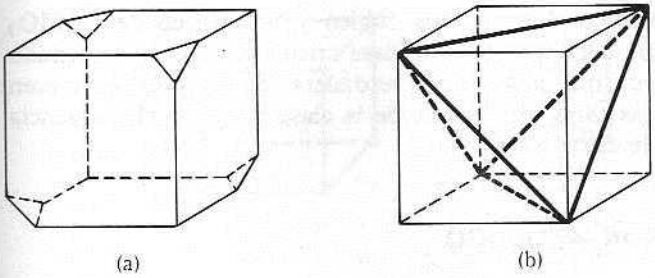


Fig. 27.15 Planos de simetría de un cubo. (a) Planos principales (3). (b) Planos diagonales (6).

Finalmente, el cubo tiene un centro de simetría. La posesión de un centro de simetría, un centro de inversión, significa que si cada punto del cubo se conecta con el centro mediante una línea, esa línea, prolongada una distancia igual al otro lado del centro, intersecará al cubo en un punto equivalente. En otras palabras, un centro de simetría requiere que los puntos diametralmente opuestos de una figura sean equivalentes. Estos elementos, junto con la rotación inversión†, son los elementos de simetría de los cristales. Los elementos de simetría de los cristales son: (a) centro de simetría; (b) planos de simetría; (c) ejes de simetría dobles, triples, cuádruples y séxtuples, y (d) ejes de rotación inversión dobles y cuádruples. Como es lógico, no todos los cristales tienen todos estos elementos de simetría. De hecho, sólo hay 32 combinaciones posibles de estos elementos de simetría. Estas combinaciones posibles dividen a los cristales en 32 *clases cristalinas*. La clase a la que pertenece un cristal puede determinarse mediante su simetría externa. El número de clases cristalinas correspondientes a cada sistema cristalino son: triclínico, 2; monoclínico, 3; ortorrómbico, 3; romboédrico, 5; cúbico, 5; hexagonal, 7; tetragonal, 7.

Para ilustrar cómo cristales con los mismos ejes cristalográficos (es decir, pertenecien-

† El eje de rotación inversa p-ple es rotación de $360°/p$, seguida de inversión a través del centro.

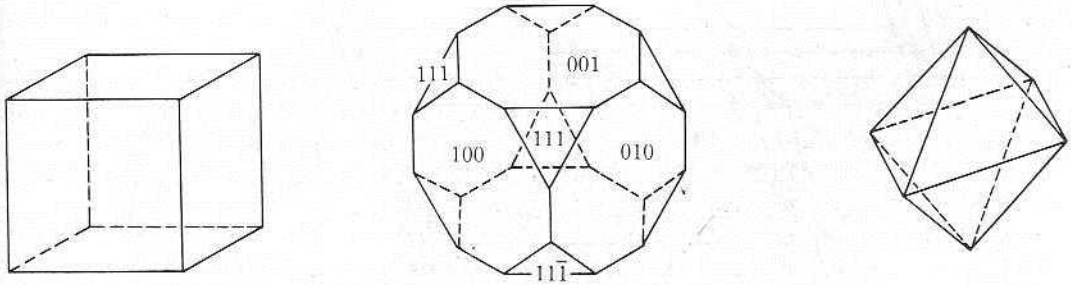


(a) (b)

Fig. 27.16 Clase tetraedral de un sistema cúbico. (a) Cubo truncado. (b) Tetraedro desarrollado a partir de un cubo.

tes al mismo sistema cristalino) pueden tener distintas combinaciones de elementos de simetría, escogeremos el sistema cúbico con tres ejes iguales en un ángulo de 90°. La sal de roca pertenece al sistema cúbico; los cristales tienen la simetría completa del cubo descrita anteriormente: tres ejes cuádruples, cuatro ejes triples, seis ejes dobles, nueve planos de simetría y un centro de simetría. El cristal que se muestra en la figura 27.16(a) también pertenece al sistema cúbico. Sin embargo, los ejes cristalográficos tienen sólo simetría doble; las diagonales principales siguen siendo ejes de simetría triples; hay sólo seis planos especulares. Esta figura tiene la simetría del tetraedro (véase Fig. 27.16b). El cristal mostrado en la figura 27.16(a) pertenece a la clase tedraédrica del sistema cúbico en lugar de pertenecer a la clase normal, que tiene la simetría completa del cubo.

El método más común de determinar la clase de simetría es mediante el examen de la simetría del patrón de difracción de rayos X de un pequeño especimen de cristal único. Sin embargo, es posible determinar la clase de simetría a la que pertenece cierto cristal examinando varias muestras del cristal: midiendo ángulos interfaciales, etc. La medición de propiedades ópticas, como el índice de refracción, que puede tener distintos valores a lo largo de los distintos ejes, puede ayudar en la determinación de la clase de simetría. Es esencial examinar diversos cristales crecidos preferentemente en condiciones distintas. El *hábito* del cristal depende de cómo crece (pero su clase de simetría no). En la figura 27.17 se muestran diversos *hábitos* posibles del NaCl. Tanto el cubo como el octaedro tienen la misma combinación de elementos de simetría; por tanto, una sustancia como el NaCl puede mostrar caras de los dos tipos. Otra variación de hábito es la que presenta el clorato de sodio, $NaClO_3$. Puede crecer como un cubo, como un octaedro o en un cristal con un patrón de caras más complicado. La clase de simetría puede asignarse correctamen-



(a) (b) (c)

Fig. 27.17 Hábito cristalino. (a) Cristal cúbico de NaCl. (b) Cristal de NaCl mostrando un poco de desarrollo de caras octaédricas. (c) Cristal de NaCl crecido en una solución del 10% de urea.

te analizando el cristal menos simétrico. Los hábitos cúbico y tetraédrico de $NaClO_3$ presentan mayor simetría que la que corresponde a la clase cristalina. Sucede a menudo que es aparente una simetría mayor que la simetría verdadera. Si los cristales crecen rápidamente, no desarrollan todas las caras apropiadas de la clase cristalina. La ausencia de ciertas caras da la apariencia de mayor simetría.

27.7 SIMETRIA EN EL PATRON ATOMICO

La división de los cristales en sistemas cristalinos y clases cristalinas se basa en la simetría del cristal como un objeto finito, es decir, la simetría de la celda unitaria. En una celda unitaria, todas las esquinas son puntos equivalentes, ya que mediante traslaciones a lo largo de los ejes puede generarse el patrón completo; esto se muestra en la figura 27.18, donde la celda unitaria se dibuja con línea más gruesa. Mediante la traslación de la celda unitaria, llamada *malla puntual*, se genera el patrón completo de puntos equivalentes. Sin embargo, no es posible obtener todas las mallas puntuales posibles si se colocan puntos sólo en las esquinas de las celdas unitarias de los siete sistemas. Bravais demostró que hay otras siete celdas unitarias necesarias para producir todas las disposiciones posibles de puntos equivalentes en el espacio, esto es, todas las mallas puntuales. Estas mallas adicionales se describen de manera conveniente en términos de mallas centradas. Estas catorce celdas unitarias se denominan mallas de Bravais (véase Fig. 27.19).

Además de la simetría dentro de cada celda particular, los puntos de las celdas vecinas están relacionados por simetría con los de la primera celda. Por tanto, podemos aumentar operaciones de simetría que contengan un elemento de traslación y los demás elementos adecuados a la figura finita. El agregar la traslación a las operaciones de simetría posibles aumenta notablemente el número de combinaciones posibles de los elementos de simetría. Existen 230 combinaciones posibles (grupos espaciales); cualquier disposición de átomos en un cristal debe tener la simetría correspondiente a una de estas 230 combinaciones de operaciones de simetría. Para determinar el grupo espacial se necesita un examen detallado del cristal con rayos X.

Los nuevos elementos de simetría introducidos son ejes helicoidales y planos de deslizamiento. Un ejemplo de eje helicoidal en un patrón es la estructura del selenio, que

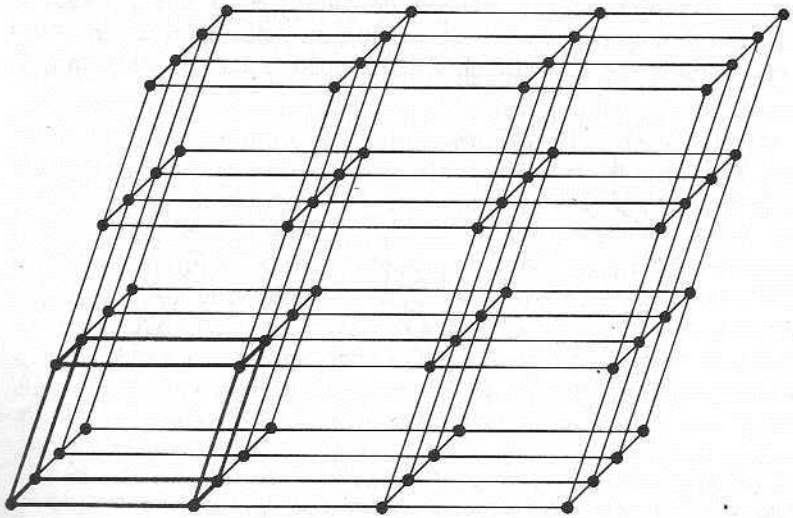
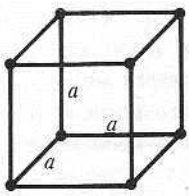
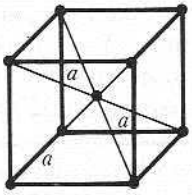


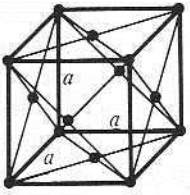
Fig. 27.18 Malla puntual.



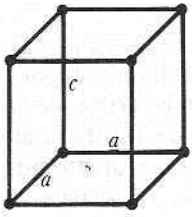
Cúbica simple (P)



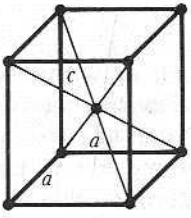
Cúbica centrada en el cuerpo (I)



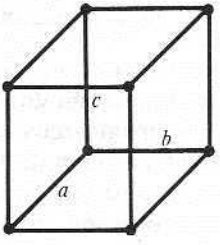
Cúbica centrada en la cara (F)



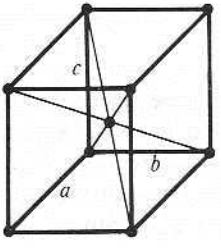
Tetragonal simple (P)



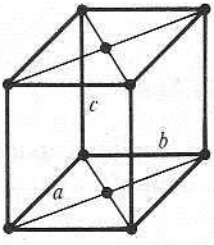
Tetragonal centrada en el cuerpo (I)



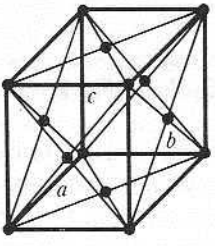
Ortorrómbica simple (P)



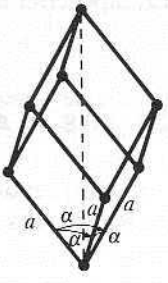
Ortorrómbica centrada en el cuerpo (I)



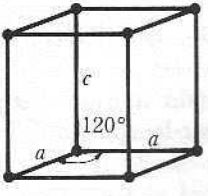
Ortorrómbica centrada en la base (C)



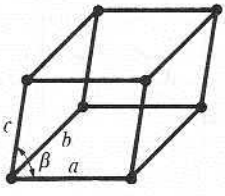
Ortorrómbica centrada en la cara (F)



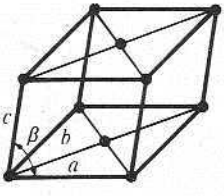
Romboédrica (R)



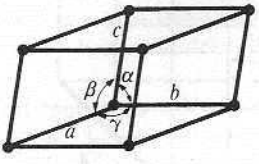
Hexagonal (P)



Monoclínica simple (P)



Monoclínica centrada en la base (C)



Triclínica (P)

Fig. 27.19 Catorce mallas de Bravais.

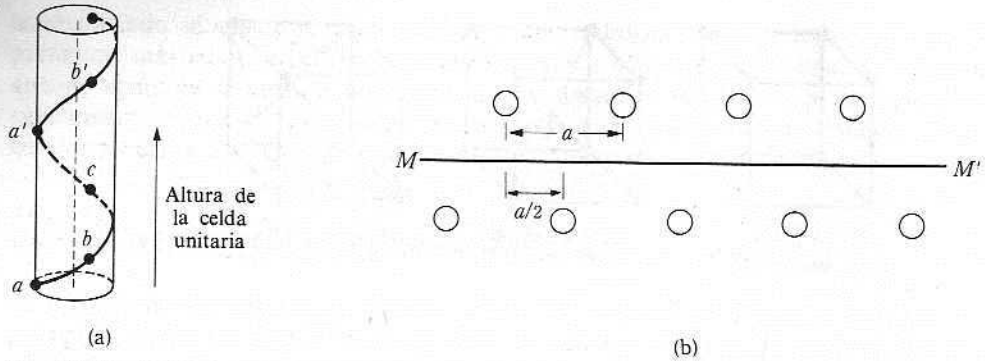


Fig. 27.20 (a) Eje helicoidal. (b) Plano de deslizamiento.

posee un eje helicoidal triple. La cadena de átomos de selenio se enrolla alrededor de una arista de la celda unitaria. Si imaginamos un cilindro centrado en la arista de la celda unitaria (véase Fig. 27.20a), una rotación de 120° con una traslación de 1/3 de la altura de la celda lleva al átomo *a* a la posición *b*, al átomo *b* a la posición *c*, al átomo *c* a la posición *a'*, al átomo *a'* a una posición en la siguiente celda unitaria, y así sucesivamente. La repetición de esta operación tres veces lleva *a* a la posición *a'*. La celda unitaria se ha transformado en sí misma, pero se desplazó hacia arriba a la posición de la siguiente celda unitaria.

La figura 27.20(b) muestra la operación de un plano de deslizamiento. Si se mueve la capa superior de átomos una distancia $\frac{1}{2}a$ y después se refleja en el plano MM', se genera la capa inferior de átomos. La repetición de esta operación regenera la capa superior, pero traslada una distancia *a*.

*27.8 DESIGNACION DE LOS PLANOS Y CARAS CRISTALINAS

Sabiendo que un cristal se construye por la repetición de una celda unitaria, podemos explicar la aparición de caras de distintos tipos; esto se ilustra en la figura 27.21(a) en dos

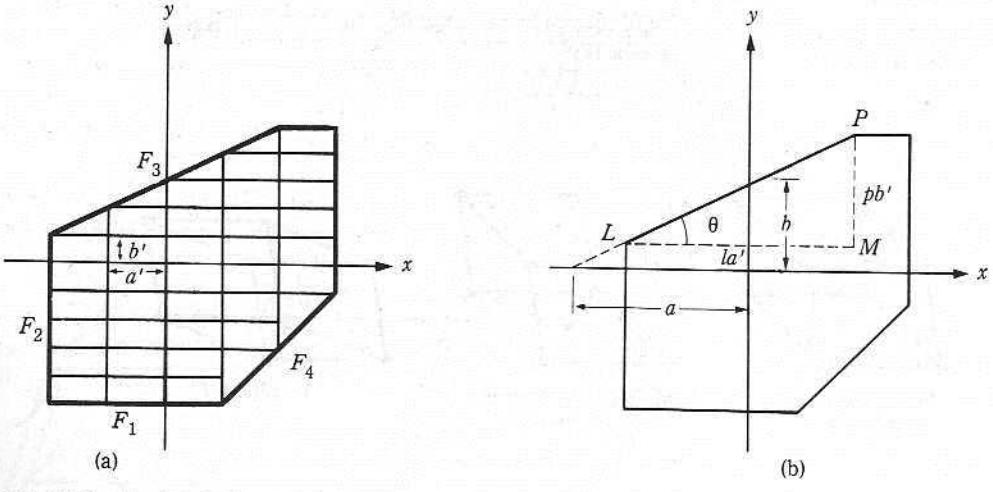


Fig. 27.21 La ley de las coordenadas racionales.

dimensiones. Las caras F_1 y F_2 están formadas por las bases y los lados de las celdas unitarias. Son posibles otras caras, F_3 y F_4, formadas por los vértices de las celdas unitarias. Como la celda unitaria es de tamaño atómico, no podemos ver los pequeños escalones, sino que vemos solamente otra cara del cristal. Como el cristal está construido de esta manera tan especial, existe una relación importante entre las intersecciones axiales de una cara con las de otra cara cualquiera. Comparemos las ordenadas en el origen de los ejes de la cara F_3 con los de la cara F_4. La geometría de estas caras se muestra en la figura 27.21(b). La línea PL se prolonga hasta que interseca al eje x en a y al eje y en b. En forma de coordenadas, la ecuación de la recta es

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} = 1. \tag{27.1}$$

Sea a' el espesor de la celda unitaria, y b' su altura. Para la cara F_3, supongamos que MP es pb' y ML es la', donde p y l son enteros. Entonces $\tan\theta = pb'/la'$, y también $\tan\theta = b/a$; por tanto, $b/a = pb'/la'$, de modo que $b = (p/l)(a/a')b'$, y la ecuación (27.1), después de multiplicar por a/a', se convierte en

$$\frac{x}{a'} + \frac{y}{(p/l)b'} = \frac{a}{a'}. \tag{27.2}$$

Pero hay otros puntos sobre F_3: $x = ma'$, $y = nb'$, donde m y n son enteros. La ecuación (27.2) debe cumplirse en esos puntos. Entonces

$$m + \frac{nl}{p} = \frac{a}{a'}; \tag{27.3}$$

el lado izquierdo de esta ecuación implica solamente enteros; por tanto, a/a' es *racional*; es decir, puede expresarse como la relación de dos enteros. A partir de nuestra igualdad anterior, $b/b' = (p/l)(a/a')$, se desprende que b/b' es racional. Como la cara F_3 no es una cara especial, se deduce que las intersecciones axiales de cualquier cara, medidas en unidades de longitud de la celda unitaria, son números racionales. El argumento en tres dimensiones es similar, excepto que estaremos tratando con las ordenadas de planos en los tres ejes. Como las ordenadas de cualquier plano son múltiplos racionales de la longitud de la celda unitaria, las ordenadas de dos planos son múltiplos racionales entre sí. Si suponemos que las ordenadas en el eje x de dos caras son a_1 y a_2, entonces $a_1 = r_1a'$ y $a_2 = r_2a'$, donde r_1 y r_2 son racionales. De aquí que $a_2 = (r_2/r_1)a_1$. Como r_1 y r_2 son racionales, a_2 es un múltiplo racional de a_1. Puede utilizarse el mismo argumento para las ordenadas de y y z.

Por consiguiente, si asignamos a cierta cara del cristal, F_3, las ordenadas a, b, c con los ejes coordenados, las ordenadas a_1, b_1, c_1 de cualquier otra cara posible, digamos F_4, del cristal son múltiplos racionales de a, b, c. Esta es una ley fundamental de cristalografía, la ley de las ordenadas racionales.

En lugar de describir una cara determinada del cristal mediante múltiplos de ordenadas estándar, se emplean los recíprocos de estos múltiplos. Esto es, las ordenadas de cualquier cara están dadas en función de las ordenadas a, b, c de la cara de referencia por

$$a_1 = a/h, \qquad b_1 = b/k, \qquad c_1 = c/l.$$

Los números h, k, l son racionales o cero. Si h, k, l son fracciones, todo el conjunto se

multiplica por el mínimo común denominador para obtener el conjunto de enteros h, k, l, denominados índices de Miller de la cara. Mediante este proceso de tomar recíprocos y eliminar fracciones, la ley de las ordenadas racionales se convierte en la ley de los índices racionales. Debe quedar claro que se trata de la misma ley. Los índices de una cara describen su orientación en relación con la cara de referencia, pero no describen su verdadera posición. La utilidad de los índices en la descripción de una cara puede observarse escribiendo la ecuación del plano en forma de coordenadas:

$$\frac{x}{a_1} + \frac{y}{b_1} + \frac{z}{c_1} = 1.$$

Pero en función de las ordenadas del plano de referencia, $a_1 = a/h$, etc.; entonces

$$\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} = 1.$$

Si medimos las distancias en función de las ordenadas de referencia, x en unidades de a, y en unidades de b, etc., la ecuación se convierte en

$$hx' + ky' + lz' = 1, \tag{27.4}$$

donde $x' = x/a$, $y' = y/b$ y $z' = z/c$.

Consideremos el cubo de la figura 27.22. Las ordenadas del lado derecho del cubo son ∞, 1, ∞. Los recíprocos (índices) son 010. La cara frontal del cubo tiene las ordenadas 1, ∞, ∞, e índices 100; la cara izquierda tiene ordenadas ∞, -1, ∞ e índices $0\bar{1}0$. (El signo negativo se escribe sobre el número.) La cara trasera tiene índices $\bar{1}00$. Los índices en las caras superior e inferior del cubo son 001 y $00\bar{1}$. Cualquier plano paralelo a un eje tiene como ordenada ∞ y un índice correspondiente de cero.

El cristal se compone de átomos, iones o moléculas; cualquier cara del cristal consta de una capa de átomos, iones o moléculas. El método usado para describir las caras de un cristal puede emplearse para describir los planos de átomos del cristal. Consideremos la celda cúbica centrada en el cuerpo de la figura 27.23(a); las ordenadas de los planos de átomos sombreados son ∞, 1, 1, de manera que los índices son 011. En la figura 27.23(b), el plano sombreado tiene ordenadas ∞, 2, 1, así que los inversos son 0, 1/2, 1; eliminando

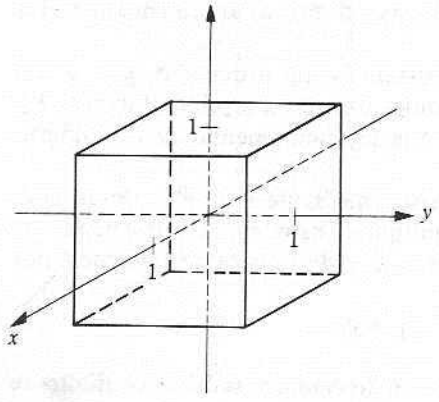


Figura 27.22

la fracción, obtenemos los índices: 012. Las figuras 27.23(c), (d) y (e), muestran los planos 101, 110 y 111.

La figura 27.17(b) ilustraba la creación de caras octaédricas en un cubo. Estas caras se obtienen truncando los ocho vértices del cubo. Las caras cristalinas se designan por los índices de Miller obtenidos de la manera usual. El ángulo entre las caras 100 y 111 es siempre 54° 44′ 8″.

La constancia de los ángulos interfaciales es una ley de la cristalografía reconocida desde el siglo XVII. En 1669, Nicolaus Steno observó que con independencia de la cantidad de distorsión que tenga un cristal, los ángulos entre dos tipos de caras son siempre constantes. Por ejemplo, un cristal de cuarzo tiene simetría hexagonal, y una sección cortada perpendicularmente al eje hexagonal debería tener una forma hexagonal regular (Fig. 27.24a), con todos los ángulos interiores de 120°; en realidad, debido a que el crecimiento de ciertas caras en el cristal está inhibido por la acumulación de cristales vecinos y otras causas, las caras de un cristal real se desarrollan de manera desigual, y secciones de cristales de cuarzo reales pueden tener formas como las mostradas en las figuras 27.24(b) y (c). Para todas las distorsiones posibles, el ángulo interfacial sigue siendo de 120°. Esta constancia de los ángulos interfaciales supone una simplificación enorme de la cristalografía, ya que permite reconocer la simetría cristalina fundamental a partir de los ángulos interfaciales de cristales imperfectos.

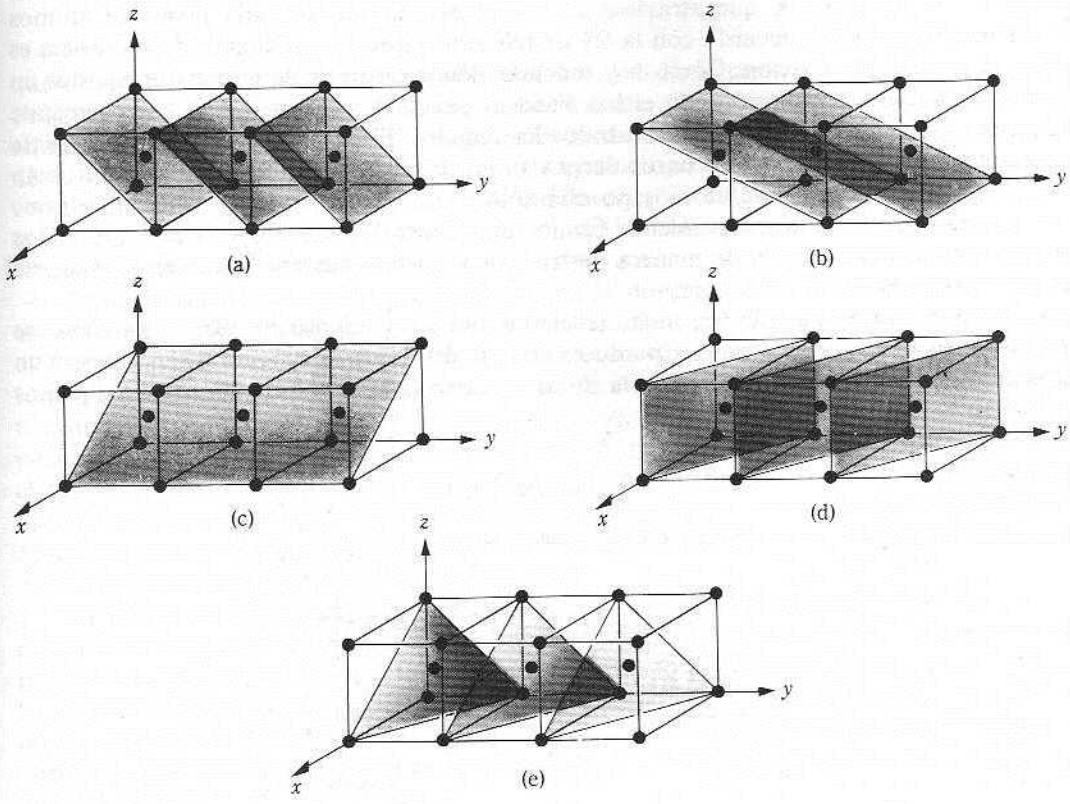


Fig. 27.23 Planos en la malla bcc. (a) Planos 011, (b) planos 012, (c) plano 101, (d) planos 110 y (e) planos 111.

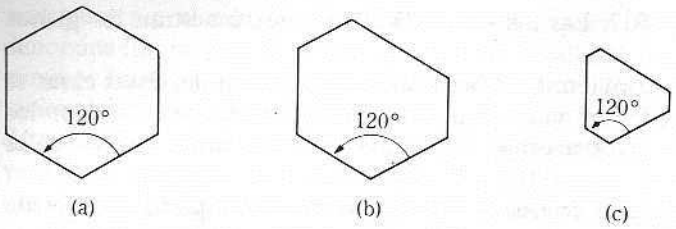


Fig. 27.24 La constancia de los ángulos interfaciales. (a) Sección de un cristal ideal de cuarzo. (b) y (c) Formas posibles de una sección cristalina.

*27.9 EXAMEN DE CRISTALES MEDIANTE RAYOS X

La conclusión de que los rayos X eran rayos de luz de longitud de onda muy pequeña y la comprensión de que un cristal consiste en una disposición regular de planos de átomos llevaron a Max von Laue en 1912 a sugerir que el cristal debería comportarse como una rejilla de difracción para los rayos X si la longitud de onda fuera comparable al espaciamiento en el cristal. Esta idea fue confirmada experimentalmente casi de inmediato por Friedrich y Knipping. La figura 27.25 muestra un dispositivo experimental típico para el método de Laue. El patrón de difracción de puntos producido en la placa fotográfica se denomina patrón de Laue.

Un haz de rayos X que atraviesa un cristal es reflejado en cada plano de átomos posible en el cristal de acuerdo con la ley de reflexión especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Como hay muchos planos distintos de átomos orientados en ángulos diferentes en relación con el haz incidente, sería de esperar que el haz emergente estuviera difundido completamente en todos los ángulos. El hecho es que el haz emergente aparece sólo en ciertos ángulos particulares y produce, por tanto, un patrón de Laue. Esto se debe a que un plano de átomos no está sólo en el cristal, sino que tiene un enorme número de planos similares paralelos. Como regla general, los haces reflejados por estos planos paralelos interfieren de manera destructiva y no hay haz emergente en la mayoría de las direcciones.

La condición para que los haces reflejados por un conjunto de planos paralelos se refuercen entre sí y produzcan un punto es fácil de establecer. La figura 27.26 muestra un conjunto de planos en un cristal con la distancia interplanar d. El ángulo entre los planos

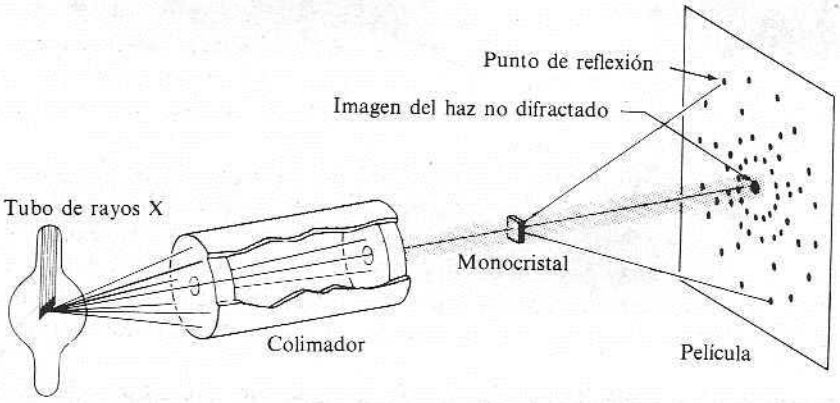


Fig. 27.25 Método de Laue.

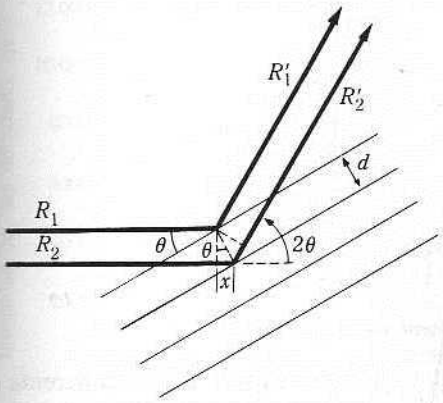


Fig. 27.26 Reflexión de rayos X de un conjunto de planos.

y la dirección del haz es el ángulo de reflexión θ. El rayo R_1 es reflejado especularmente por el primer plano para dar R'_1. De manera similar, el rayo R_2 es reflejado especularmente por el segundo plano para dar R'_2. Si queremos que los rayos R'_1 y R'_2 se refuercen mutuamente, deben tener la misma fase; esta condición se cumple si la distancia adicional recorrida por $R_2R'_2$ es igual a un número entero de longitudes de onda del rayo X. La distancia adicional es $2x$, así que $2x = n\lambda$, donde n es un entero. Pero de la geometría de la situación, $x = d \operatorname{sen} \theta$. En consecuencia, en función del espaciamiento interplanar d, la condición para interferencia constructiva se convierte en

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots, \tag{27.5}$$

que es la ley fundamental de la cristalografía de rayos X, la condición de Bragg, o ley de Bragg: para una longitud de onda de rayos X dada, el haz reflejado emergerá sólo en aquellos ángulos para los cuales se satisfaga la condición. Esto explica el patrón de puntos de Laue. Cada punto está producido por cierto conjunto de planos que cumplen la condición. Como los conjuntos de planos similares están colocados dentro del cristal de acuerdo con la simetría de éste, la distribución de los puntos en el patrón de Laue tiene, en cierto grado, la simetría del cristal.

El haz reflejado forma un ángulo de 2θ con la dirección del haz incidente. Esto se ve en la sencilla geometría de la figura 27.26. Para un conjunto de planos con valores específicos de h, k, l y un valor de θ fijado por la geometría del experimento, existen varias longitudes de onda (determinadas por la relación de Bragg) que se combinan constructivamente para producir los puntos del patrón de Laue. En principio, cada conjunto de planos puede producir varios puntos. En la práctica, el número de puntos queda restringido por el intervalo limitado de longitudes de onda en la radiación incidente y el intervalo limitado de valores observables de θ. Si se empleara radiación monocromática en el método de Laue, no se produciría ningún patrón a menos que la relación de Bragg se cumpliera accidentalmente para algún conjunto de planos.

El hecho de que algunos planos tienen una densidad de átomos mayor que otros produce la variación de intensidad de los haces difractados por distintos conjuntos de planos. Los planos de densidad de átomos alta dispersan mejor los rayos X y producen los haces más intensos. Si en el cristal hay más de un tipo de átomos, la especie que tenga el mayor número de electrones tendrá la mayor potencia de dispersión. Para los elementos ligeros, la potencia de dispersión es proporcional al número de electrones que hay alrededor del átomo.

En el difractómetro de rayos X de Bragg (Fig. 27.27), la radiación X del tubo T baña al cristal C, que está montado de manera que puede ser rotado; el ángulo de rotación se

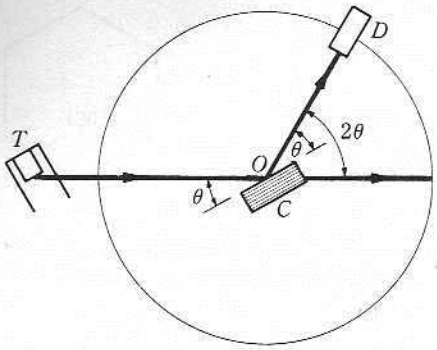


Fig. 27.27 Difractómetro de rayos X.

mide en la escala del instrumento. Rotando el cristal es posible enfocar el haz coherente dispersado de cada conjunto de planos a la cámara de detección D. La respuesta de un detector, una cámara de ionización o un contador de Geiger, en varios ángulos de rotación puede registrarse para obtener un patrón de picos para varios valores de θ. A partir de esta medición de θ, puede calcularse el espaciamiento interplanar mediante la ecuación de Bragg.

*27.10 METODO DE DEBYE-SCHERRER (METODO DE POLVOS)

El método de Bragg para la obtención de las distancias interplanares tiene la desventaja de que montar el cristal sobre un eje preciso es una operación lenta. El método del *cristal rotatorio* para obtener un patrón de difracción, que es uno de los métodos más valiosos para la determinación de la estructura, también requiere del montaje preciso del cristal.

El método más sencillo para obtener las distancias interplanares es el de Debye-Scherrer. Se reduce a polvo una muestra del cristal y se coloca en un tubo de vidrio de paredes delgadas montado en el haz de rayos X. Como se encuentran presentes muchos cristales, todos con orientación diferente, algunos estarán orientados de forma que satisfacen la ley de Bragg para un conjunto de planos. Otro grupo estará orientado de tal manera que la ley de Bragg es satisfecha por otro conjunto de planos, etc. Si cierto conjunto de planos satisface la condición de Bragg, el rayo reflejado produce una mancha.

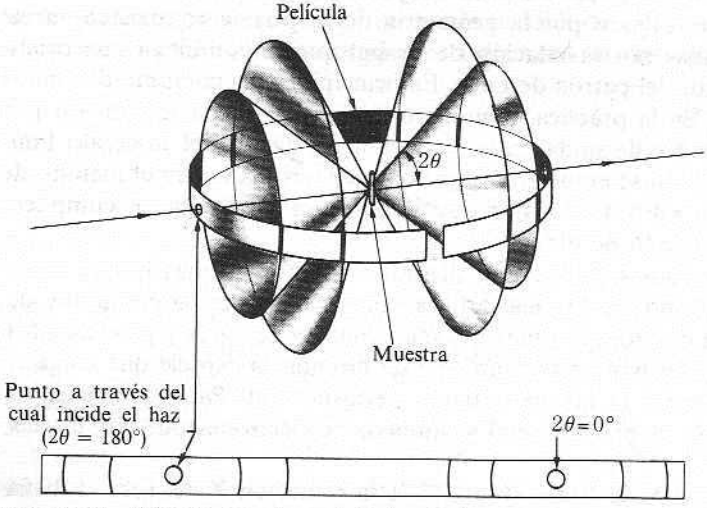


Fig. 27.28 Método de polvos de Debye-Scherrer.

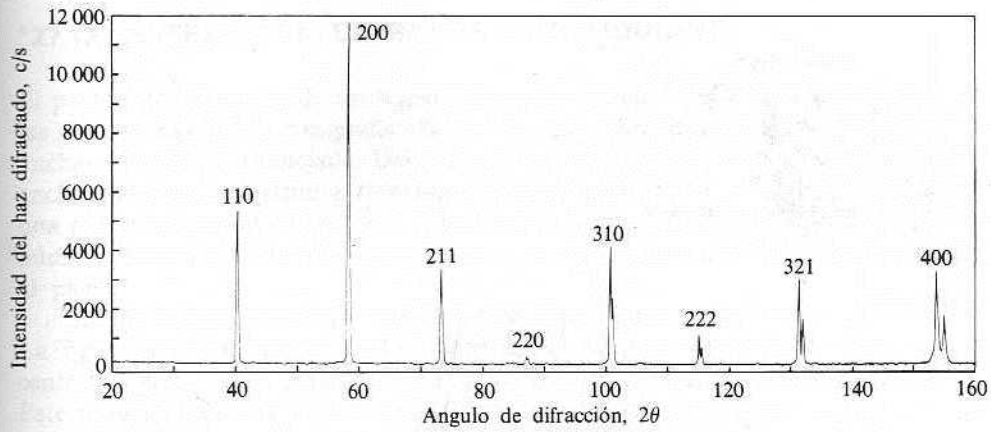


Fig. 27.29 Patrón de difracción de polvos típico. Intensidad a varios ángulos para el tungsteno.

Si se rota este conjunto de planos sobre el eje del haz incidente, la rotación correspondiente del rayo reflejado genera un cono. En el método de polvos, se produce un cono de radiación reflejada (véase Fig. 27.28) debido a que todas las orientaciones de un conjunto de planos dado sobre el eje del haz están presentes en distintas partículas del polvo. La figura 27.28 muestra la radiación cónica reflejada y la posición en la placa fotográfica que resulta en un patrón de líneas. La película fotográfica forma casi un círculo completo alrededor de la muestra de manera que se registran incluso los rayos reflejados a grandes ángulos.

Medimos con precisión las distancias entre las líneas en la película. A partir de éstas y de las dimensiones de la cámara puede calcularse el ángulo de difracción 2θ para cada conjunto de planos. Dado el ángulo de Bragg θ, se calculan las distancias interplanares d a partir de la ecuación de Bragg.

Mediante el empleo de un densitómetro, un aparato para medir la transmisión de la luz en la película revelada, podemos medir la intensidad de las líneas en un fotografía de polvos. Si, por ejemplo, el material que se estudia es un metal, todos los átomos son de la misma clase. La línea más intensa será la reflejada por los planos que están más densamente empaquetados. Estos serían los planos 111 de una estructura fcc y los planos 001 de una estructura hcp. Habiendo identificado los planos más densamente empaquetados y calculado sus separaciones mediante la ecuación de Bragg, algunas veces es posible utilizar otras características sencillas del patrón para identificar la estructura y establecer todas las distancias interplanares empleando geometría sencilla.

La figura 27.29 muestra un patrón de difracción de polvos obtenido montando un tubo capilar lleno de polvo de tungsteno en el centro del difractómetro ilustrado en la figura 27.28. Los números sobre los picos son los índices de los planos que producen ese pico. Midiendo los valores de θ, puede calcularse la distancia interplanar mediante la ecuación de Bragg.

*27.11 INTENSIDADES Y DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA

Consideremos la malla cúbica centrada en la cara de la figura 27.30. Los planos 100 están intercalados justo en la mitad de su separación por los planos 200, que contienen únicamente átomos centrados en las caras. Los rayos reflejados por este segundo conjunto de planos tiene un desfase de 180° con los reflejados por los planos 100. Las dos reflexiones se

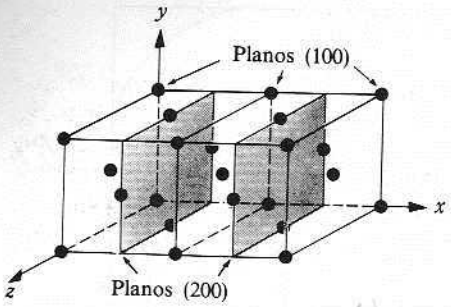


Fig. 27.30 Espaciamiento de los planos 200 y 100 en la estructura fcc.

interfieren de forma destructiva, por lo cual no aparece una reflexión de primer orden para los planos 100 de esta malla. (Aparecen reflexiones de orden más alto, pero sus intensidades son mucho menores.) Por la misma razón, la reflexión de primer orden de los planos 110 no aparece, ya que es destruida por la reflexión de primer orden de los planos 220. Los planos 111 no están intercalados de esta manera, y la reflexión de primer orden aparece fuerte y clara, debido sobre todo a que los planos 111 están densamente empaquetados. La ausencia de ciertas líneas es de gran ayuda para la asignación de los índices, indización, de las líneas que sí aparecen.

A partir de un estudio completo de las separaciones entre líneas y de las intensidades del patrón de difracción, podemos determinar el tamaño y la forma de la celda unitaria y la disposición de los tipos de átomos dentro de la celda. En cristales de alta simetría, que no tienen más de dos tipos de partículas, es posible hacer esto directamente con cierta facilidad; en metales, por ejemplo, o en cristales como el NaCl o el ZnS. Como ya hemos dicho, la intercalación simétrica de capas de átomos de la misma clase puede hacer desaparecer por completo ciertas reflexiones. Supóngase, sin embargo, que las capas intercaladas no lo están exactamente en la mitad, de manera que la radiación reflejada no está del todo en fase ni desfasada con la reflejada por el primer conjunto de capas; sumemos a esto el hecho de que las capas intercaladas pueden contener átomos con diferentes capacidades de dispersión. El problema se complica bastante; no obstante, para moléculas pequeñas, usualmente puede encontrarse la solución por métodos directos. A partir de las posiciones de las líneas podemos establecer los espaciamientos principales en la estructura, la forma y el tamaño de la celda unitaria y la clase cristalina. Todo esto es directo. El conocimiento de la composición química y la densidad del cristal indican el número de átomos de cada clase presentes en la celda unitaria. Entonces el problema consiste en asignar las posiciones de los distintos átomos dentro de la celda unitaria. Hacemos esto estableciendo la fase asociada con cada reflexión. Calculamos entonces las intensidades de las líneas en el patrón de difracción a partir de determinada disposición de los átomos, una estructura de prueba. Comparamos las intensidades calculadas con las observadas y modificamos la estructura de prueba mediante el método de mínimos cuadrados. Repetimos este procedimiento hasta alcanzar una concordancia razonable.

Estos cálculos son extremadamente tediosos, pero por fortuna pueden hacerse por computador. Pero aún antes de la aparición de los computadores de alta velocidad, habían sido encontradas las estructuras de cientos de cristales mediante cálculos manuales. Los frutos de estos estudios de rayos X se ven en las estructuras descritas anteriormente en este capítulo.

*27.12 DIFRACCION DE RAYOS X EN LIQUIDOS

El patrón de difracción de un líquido se parece a una fotografía de polvos excepto en que las líneas finas de la fotografía de polvos son reemplazadas por unas cuantas bandas anchas de radiación reflejada. Del análisis de la distribución de intensidad de estas bandas anchas podemos construir la función de distribución radial para las partículas en torno a una partícula central del líquido. Esta función de distribución se interpreta en función del número *promedio* de átomos que rodean a un átomo central a la distancia correspondiente al pico.

La figura 27.31 muestra la función de distribución radial, $4\pi r^2\rho$, para sodio líquido. La figura superior interpreta los picos como «capas» de átomos alrededor del átomo central. A 400 pm del átomo central, el número promedio de átomos en el líquido es 10,6. Este número está determinado por el área sombreada bajo la curva. Las líneas verticales muestran el número de átomos en «capas» sucesivas de sodio sólido.

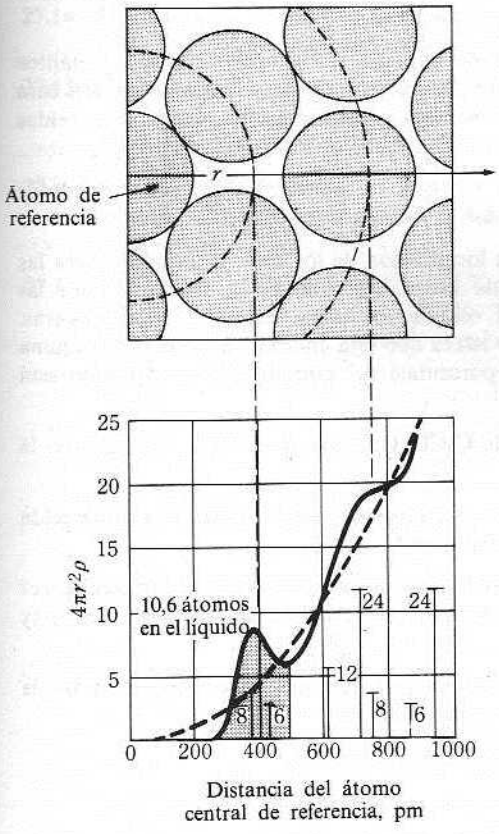


Fig. 27.31 Curva de distribución radial para el sodio líquido.

PREGUNTAS

27.1 Explíquense las diferencias de enlace y estructura entre a) metales y b) cristales iónicos.

27.2 Los cristales iónicos son bastante frágiles y fáciles de romper cuando se golpean. Explíquese esto considerando las fuerzas electrostáticas generadas al desplazarse dos capas del cristal.

27.3 El diamante es una de las sustancias más duras conocidas. Explíquese esto desde el punto de vista de su estructura.

27.4 ¿Por qué no son adecuadas las ondas de radio para determinar la estructura cristalina?

27.5 ¿Cómo ilustra la figura 27.31 las diferencias de orden entre un sólido y un líquido?

PROBLEMAS

27.1 Con los datos de la tabla 27.1, calcúlese la relación axial c/a para los metales que cristalizan en el sistema hcp y compárense con el valor ideal, 1,633.

27.2 Las figuras 27.5(a) y (c) muestran la celda unitaria para las estructuras fcc y bcc. ¿Cuántos átomos contiene la celda unitaria en cada uno de estos casos? [*Nota:* Un átomo en una cara está compartido por dos celdas; un átomo en un vértice está compartido por varias celdas (¿cuántas?).]

27.3 La celda hexagonal mostrada en la figura 27.5 consta de tres celdas unitarias. ¿Cuántos átomos hay en la celda hexagonal que se muestra y cuántos en la celda unitaria?

27.4 Con referencia en la figura 27.5, que muestra la localización de los centros atómicos para las estructuras fcc, hcp y bcc, si la longitud de la arista del cubo es a, calcúlese, para las estructuras fcc y bcc, el volumen del cubo y el volumen ocupado realmente por las esferas. Las esferas están en contacto; recuérdese que la esfera que está en una cara o en una esquina sólo está parcialmente dentro del cubo. ¿Qué porcentaje del espacio interior del cubo está vacío?

27.5 La figura 27.6(b) muestra dos celdas unitarias de CsCl. ¿Cuántos iones Cs^+ y Cl^- hay en la celda unitaria?

27.6 La figura 27.8 muestra la celda unitaria de NaCl. ¿Cuántos iones Na^+ y Cl^- hay en la celda unitaria? (Hay un ion de sodio en el centro del cubo.)

27.7 Empleando la figura 27.7, ¿cuántos huecos octaédricos por átomo hay en la estructura fcc? Haciendo un esquema de la estructura bcc, dígase cuántos huecos octaédricos por átomo hay presentes.

27.8 Calcúlese el tamaño de la esfera que puede acomodarse en el hueco octaédrico de la estructura fcc; la arista del cubo = a, el radio del átomo = r_a.

27.9 ¿Cuántos átomos (o pares de iones) hay en la celda unitaria de

a) diamante? (Fig. 27.11)
b) blenda de cinc? (Fig. 27.9a)
c) wurtzita? (Fig. 27.9b)
d) fluorita? (Fig. 27.10a)
e) rutilo? (Fig. 27.10b).

27.10 Considérense ocho esferas pequeñas, radio = r_p, en los vértices de un cubo; son tan pequeñas que no están en contacto entre sí. Ahora colóquese una esfera mayor, radio = r_g, en el centro del cubo. La esfera es del tamaño exacto para tocar a las ocho esferas pequeñas. Ahora redúzcase el radio de la esfera grande, pero manteniendo las esferas pequeñas en contacto con ésta. ¿Cuál es la relación de radios, r_p/r_g, cuando las esferas pequeñas de los vértices del cubo

entran en contacto mutuamente? Compárese la respuesta con los números de la sección 27.3.2.

27.11 Considérese una gran esfera, radio = r_g, con cuatro esferas pequeñas, radio = r_p, dispuestas simétricamente (en los vértices de un cuadrado) alrededor de su ecuador. Hay también dos esferas pequeñas en contacto con la esfera grande en sus polos. Redúzcase ahora la esfera grande, manteniendo a las esferas pequeñas en contacto con ella. ¿Cuál es la relación de radios, r_p/r_g, cuando las esferas pequeñas se tocan? Compárese la respuesta con los números de la sección 27.3.2.

27.12 ¿Cuáles son los elementos de simetría de un tetrágono?

$$a = b \neq c, \qquad \alpha = \beta = \gamma = 90°.$$

27.13 a) Dibújese un cubo y márquese cada cara con los índices de Miller adecuados.
b) Supóngase que cada arista del cubo se trunca mediante un plano perpendicular al plano que contiene a la arista y al centro del cubo. Dibújense al menos dos de las caras que se generan y encuéntrense sus índices de Miller.

27.14 Empleando la figura 27.5, dibújese la disposición fcc de los átomos en los planos 111, 100 y 011. ¿Qué plano está densamente empaquetado?

27.15 Usando rayos X de longitud de onda $\lambda = 179{,}0$ pm, cierto metal produce una reflexión en $2\theta = 47{,}2°$. Si ésta es una reflexión de primer orden de los planos 110 de una malla cúbica centrada en el cuerpo, ¿cuál es el tamaño de la arista del cubo?

27.16 El parámetro de malla de la plata, con estructura fcc, es 408,6 pm. Un haz de rayos X produce una fuerte reflexión de los planos 111 en $2\theta = 38{,}2°$. ¿Cuál es la longitud de onda de los rayos X?

27.17 Empleando radiación X, $\lambda = 154{,}2$ pm, una malla cúbica centrada en las caras produce reflexiones de los planos 111 y 200. Si la densidad del cobre, que es cúbico centrado en las caras, es 8,935 g/cm^3, ¿a qué ángulos aparecerán las reflexiones en el cobre?

28

Estructura electrónica y propiedades macroscópicas

28.1 CONSIDERACIONES PRELIMINARES

En la exposición de la teoría cinética de los gases y las fuerzas intermoleculares, obtuvimos expresiones para algunas propiedades de la materia en general en función de las propiedades de las moléculas individuales. En este capítulo describiremos la energía de cohesión de los cristales iónicos desde el punto de vista de las interacciones de los iones en los cristales, además de algunas propiedades de los metales y cristales covalentes en función de las ideas mecánico-cuánticas obtenidas a partir de la ecuación de Schrödinger. En el capítulo 29 describiremos el método para calcular las propiedades termodinámicas de sistemas generales a partir del conocimiento de su estructura.

28.2 ENERGIA DE COHESION EN CRISTALES IONICOS

Una teoría satisfactoria de la energía de cohesión de los cristales iónicos puede basarse casi exclusivamente en la ley de Coulomb. Si colocamos dos partículas i y j, con cargas z_i y z_j, separadas por una distancia r_{ij} en el vacío, la energía de interacción entre ellas es

$$E_{ij} = \frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \tag{28.1}$$

Si z_i y z_j tienen el mismo signo, E_{ij} es positiva, las partículas se repelen y el sistema no es estable. Si z_i y z_j tienen signos opuestos, la energía es negativa y las dos partículas están ligadas por la energía E_{ij}. Conforme mayor sea el número de iones de carga opuesta que rodean a un ion particular, mayor será la estabilidad de la estructura. Empleamos implícitamente este resultado al tratar las estructuras densamente empaquetadas de los cristales iónicos en la sección 27.3.1.

Consideremos un cristal, como el NaCl, en el cual las cargas de los iones son iguales y opuestas en signo, $z_+ = -z_-$. Para calcular la energía de cohesión de un cristal que contiene N iones de cada signo, N pares de iones, sumamos la interacción de cada ion con todos los otros. Como las energías de interacción dependen de las distancias entre los iones, debemos conocer la disposición geométrica de los iones en la estructura.

Afortunadamente, para sales simétricas (sal de roca, CsCl, blenda de cinc y wurtzita), las estructuras posibles son siempre cúbicas, de manera que si conocemos la distancia r entre un catión y el anión más cercano, entonces la distancia entre dos iones cualesquiera del cristal puede calcularse a partir de la geometría de la estructura. Escribimos la distancia entre los iones i y j como $r_{ij} = \alpha_{ij} r$, donde α_{ij} es un factor numérico obtenido de la geometría de la estructura. La expresión de la ecuación (28.1) se convierte en

$$E_{ij} = \frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0 r \alpha_{ij}}.$$

La energía de interacción del ion i con todos los demás, j, se obtiene sumando esta expresión.

$$E_i = \frac{z_i}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{j \neq i} \frac{z_j}{\alpha_{ij}}.$$

En cada término de esta suma, $z_j = \pm z_i$; es más, cada término de la suma es sencillamente un número, determinado por la geometría, así que la suma es un número que escribimos como $z_i S_i$. Entonces

$$E_i = \frac{z_i^2 S_i}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Sumando las energías de todos los iones en la malla obtenemos la energía de interacción total U_M:

$$U_M = \tfrac{1}{2} \sum_i E_i = \frac{z^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_i \tfrac{1}{2} S_i,$$

donde aparece el factor $\frac{1}{2}$ porque debemos contar la interacción entre cualquier par de iones sólo una vez. La suma es una suma de números; es negativa y proporcional a N, así escribimos $\frac{1}{2} \Sigma S_i = -NA$, donde A es un factor numérico, llamado constante de Madelung (en honor de E. Madelung, que fue el primero en calcular sumas de este tipo). La energía electrostática total, la energía de Madelung, es

$$U_M = -\frac{NAz^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \tag{28.2}$$

En la tabla 28.1 se relacionan valores de la constante de Madelung calculados a partir de la geometría de las estructuras simétricas.

Tabla 28.1

Estructura	Coordinación	A
CsCl	8-8	1,7627
NaCl	6-6	1,7476
Blenda de cinc	4-4	1,6381
Wurtzita	4-4	1,641

La energía de cohesión de cristales iónicos dada por la ecuación (28.2) es alrededor de un 10 % mayor de la real. Esta es la consecuencia de despreciar la repulsión que tiene lugar a distancias pequeñas. La figura 28.1 muestra este aspecto. Como función de r, la energía dada por la ecuación (28.2) sigue la curva discontinua de la figura. En la separación de equilibrio r_0, la profundidad de la curva está algo por debajo del mínimo de la curva continua, que representa la energía de cohesión real.

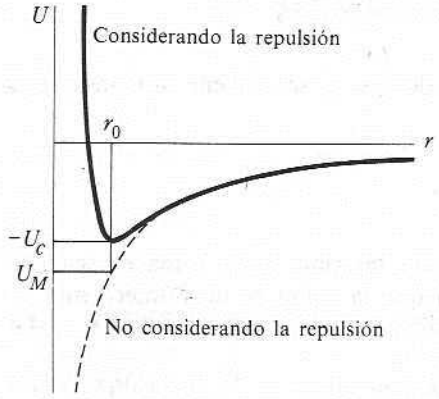


Fig. 28.1 Energía en un cristal iónico como una función de la distancia interiónica.

La repulsión que aparece a medida que los iones hacen contacto se representa, como en el caso de las moléculas neutras (véase Sec. 26.6) por un término b/r^n, donde b y n son constantes y n es una potencia grande, usualmente entre 6 y 12. Esta forma de la energía de repulsión fue introducida por primera vez por M. Born, y se denomina repulsión de Born. La energía de cohesión se escribe

$$U = -\frac{NAz^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{b}{r^n}. \tag{28.3}$$

Las dos constantes empíricas b y n se determinan por dos condiciones. En primer lugar, exigimos que la energía tenga un valor mínimo en r_0, la separación de equilibrio en el cristal; $(dU/dr)_{r=r_0} = 0$. Diferenciando la ecuación (28.3), tenemos

$$\frac{dU}{dr} = \frac{NAz^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{nb}{r^{n+1}}.$$

Igualando a cero en r_0 y despejando b, obtenemos

$$b = \frac{NAz^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}, \tag{28.4}$$

lo que reduce la ecuación (28.3) a

$$U = -\frac{NAz^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\left[\frac{r_0}{r} - \frac{1}{n}\left(\frac{r_0}{r}\right)^n\right]. \tag{28.5}$$

En $r = r_0$ ésta se convierte en el negativo de energía de cohesión $-U_c$:

$$-U_c = -\frac{NAz^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right). \tag{28.6}$$

La energía de cohesión U_c es la energía de Madelung en $r = r_0$ multiplicada por $(1 - 1/n)$. Si n es cercano a 10, entonces el 10 % de error citado anteriormente queda explicado. Usando la ecuación (28.6) en la (28.5), obtenemos

$$U = -\frac{nU_c}{n-1}\left[\frac{r_0}{r} - \frac{1}{n}\left(\frac{r_0}{r}\right)^n\right]. \tag{28.7}$$

La constante n se determina a partir de la compresibilidad del cristal a 0 K; $\kappa = -(1/V_0)(\partial V/\partial p)_T$. A $T = 0$ K, la ecuación termodinámica de estado [Ec. (10.28)] se convierte en $p = -(\partial U/\partial V)_T$; por diferenciación, $(\partial p/\partial V)_T = -(\partial^2 U/\partial V^2)_T$. Combinando este resultado con la definición de κ, obtenemos

$$\frac{1}{V_0\kappa} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T. \tag{28.8}$$

Para expresar la energía en términos del volumen del cristal, debemos observar que el volumen es proporcional al cubo de la distancia interiónica r, de forma que r es proporcional a la raíz cúbica del volumen; por tanto, $(r_0/r) = (V_0/V)^{1/3}$, y la ecuación (28.7) se convierte en

$$U = -\frac{nU_c}{n-1}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/3} - \frac{1}{n}\left(\frac{V_0}{V}\right)^{n/3}\right].$$

Diferenciando, tenemos

$$\frac{dU}{dV} = \frac{nU_c}{3(n-1)}\left[\frac{V_0^{1/3}}{V^{4/3}} - \frac{V_0^{n/3}}{V^{1+n/3}}\right],$$

y

$$\frac{d^2U}{dV^2} = -\frac{nU_c}{9(n-1)}\left[\frac{4V_0^{1/3}}{V^{7/3}} - \frac{(n+3)V_0^{n/3}}{V^{2+n/3}}\right].$$

Para $V = V_0$, esto se convierte en $(d^2U/dV^2)_r = nU_c/9V_0^2$. Empleando este valor y el valor de U_c de la ecuación (28.6) en la ecuación (28.8), después de despejar n, tenemos

$$n = 1 + \frac{9(4\pi\epsilon_0)V_0 r_0}{NAz^2\kappa}. \tag{28.9}$$

Habiendo determinado n a partir de la compresibilidad y el volumen V_0, mediante la ecuación (28.9), puede obtenerse la energía de cohesión del cristal a partir de la ecuación (28.6). En la tabla 28.2 se dan algunos valores de U_c.

Tabla 28.2

Sal	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
n	7,0	8,0	9,0	9,5	10,5
U_c/kJ mol^{-1}	808,8	754,8	687,8	664,8	623,0

La energía de cohesión U_c de un cristal iónico es la energía del cristal respecto a los iones separados infinitamente, es decir la energía requerida para la reacción

$$\mathrm{MX(s)} \longrightarrow \mathrm{M^+(g) + X^-(g)}.$$

La energía de esta reacción no puede medirse directamente y, por tanto, ha de determinarse de forma indirecta. Se emplea el ciclo de reacciones de Born-Haber.

Reacción	*Energía*
$\mathrm{M(s) \rightarrow M(g)}$	S = energía de sublimación
$\mathrm{M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-(g)}$	I = energía de ionización
$\mathrm{\frac{1}{2}X_2(g) \rightarrow X(g)}$	$\frac{1}{2}D$ = $\frac{1}{2}$ de la energía de disociación
$\mathrm{e^-(g) + X(g) \rightarrow X^-(g)}$	$-E_A$ = menos afinidad electrónica
$\mathrm{X^-(g) + M^+(g) \rightarrow MX(s)}$	$-U_c$ = menos energía de cohesión.

Sumando éstas obtenemos la reacción de formación del MX(s);

$$\mathrm{M(s) + \tfrac{1}{2}X_2(g) \rightarrow MX(s)}, \qquad \Delta U_f = \text{energía de formación.}$$

Por tanto,

$$\Delta U_f = S + I + \tfrac{1}{2}D - E_A - U_c,$$
$$U_c = S + I + \tfrac{1}{2}D - E_A - \Delta U_f. \tag{28.10}$$

Los valores calculados para U_c a partir de los valores experimentales de las cantidades del segundo término de la ecuación (28.10) concuerdan con los valores que predice la ecuación (28.6) dentro de un 4 % para los haluros alcalinos.

Puede refinarse un poco más la teoría incluyendo la atracción de van der Waals de las nubes electrónicas de los iones; esto es más importante para una sustancia como el CsI, donde las nubes electrónicas son más grandes y flexibles, que para el LiF, donde las nubes electrónicas son pequeñas y rígidas. La presencia de la interacción de van der Waals aumenta ligeramente la energía de cohesión. La única contribución importante de la mecánica cuántica a este problema es el requisito de incluir en el cálculo la energía de punto cero del cristal. Esto disminuye el valor calculado de la energía de cohesión entre un 0,5 % y un 1,0 %. Estas contribuciones adicionales no cambian los valores de la tabla 28.2 en más del 2 ó 3 %.

Debe prestarse atención a la magnitud de la energía de cohesión en los cristales iónicos univalentes, cuyo intervalo es de 600 a 800 kJ/mol. Esta es 10 a 20 veces mayor que la encontrada en cristales de van der Waals. Es más, según crecen los iones, la energía

de cohesión disminuye [Ec. (28.6)]. Los valores extremos son: LiF, $U_c = 1004$ kJ/mol; CsI, $U_c = 569{,}4$ kJ/mol. Los iones más grandes están, simplemente, más alejados. Finalmente, si consideramos cristales constituidos por iones divalentes, como el CaO y el BaO, la ecuación (28.6) predice que la energía de cohesión debe ser proporcional al cuadrado de la carga, así que las energías deben ser aproximadamente cuatro veces mayores que las energías en las sales 1-1. Esto es aproximadamente correcto; los valores para CaO y BaO son 3523 kJ y 3125 kJ, respectivamente.

El aumento en la energía de cohesión de las sales 2-2 explica la solubilidad usualmente menores de éstas (por ejemplo, los sulfuros, en comparación con los haluros de alcalinos). Cuanto mayor sea la energía de cohesión, más difícil será que el disolvente rompa el cristal.

28.3 ESTRUCTURA ELECTRONICA DE LOS SOLIDOS

Para un átomo aislado, la mecánica cuántica predice un conjunto de niveles de energía, parte de los cuales, pero no todos, están ocupados por electrones. ¿Qué sucede con este esquema de niveles energéticos si se empaquetan densamente muchos átomos para formar un sólido? Consideremos dos átomos de helio separados por una distancia infinita; cada uno tiene dos electrones en el nivel 1*s*. A medida que los dos átomos se acercan, se atraen ligeramente; la energía de interacción tiene un mínimo poco profundo a cierta distancia. Como cada átomo está influido por la presencia del otro, sus niveles de energía correspondientes se perturban ligeramente. El nivel 1*s* se desdobla en un conjunto de dos niveles que pueden verse como los niveles de energía para el sistema $(He)_2$. Cada uno de estos niveles puede albergar dos electrones; los cuatro electrones del sistema llenan los dos niveles. La energía promedio de los dos niveles es ligeramente menor que la energía del nivel 1*s* del átomo aislado. Esta ligera disminución de la energía promedio es la energía de cohesión, la energía de interacción de van der Waals, del sistema $(He)_2$. Si se acercan tres átomos de helio, el sistema tendrá un conjunto de tres niveles 1*s* muy cercanos. En un sistema de N átomos, los niveles 1*s* se desdoblan en un grupo de N niveles muy poco espaciados denominados *banda de energía*, la banda 1*s*. Para una colección de N átomos de helio, como el nivel 1*s* está completamente ocupado en los átomos individuales, la banda 1*s* está completamente ocupada. Para el helio y para cualquier molécula saturada que forma un sólido de van der Waals, el ancho de la banda (la diferencia de energía entre el nivel más alto y el nivel más bajo de la banda) es muy pequeño, debido a la débil interacción entre las moléculas saturadas. En una buena aproximación, el esquema de niveles de energía de un sólido de van der Waals es muy parecido al de las moléculas individuales que constituyen el sólido, con la diferencia de un pequeño desplazamiento hacia abajo de los niveles de energía llenos para dar lugar a la energía de cohesión del sólido.

Consideremos un sólido que contiene N átomos de un sólo tipo. Para cada nivel de energía del átomo aislado que contiene dos electrones existe una banda de energía en el sólido que contiene N niveles, cada uno de los cuales puede albergar dos electrones. Esta banda de energía tiene un ancho definido, situación que indica que los N niveles dentro de la banda están muy poco espaciados. Están tan cerca unos de otros que la banda puede considerarse como un continuo de energías permitidas; a menudo se denomina la banda cuasi-continua de niveles. La figura 28.2 ilustra esquemáticamente el contraste entre los sistemas de niveles de energía en un átomo aislado y en un sólido. Las regiones sombreadas de la figura cubren los intervalos de energía permitidos para un electrón del sólido, las bandas de energía; los espacios entre las bandas son valores de

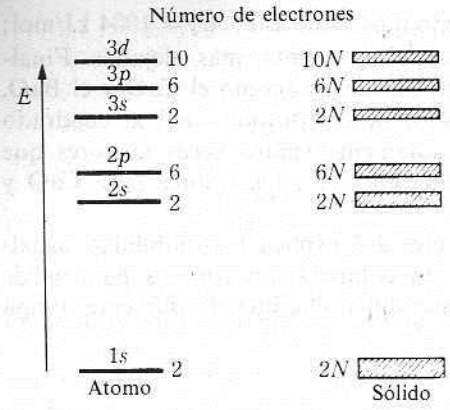


Fig. 28.2 Correspondencia entre los niveles de energía en el átomo y las bandas de energía en el sólido (esquemático).

energía no permitidos. La figura 28.2 se dibujó de manera que ningún par de bandas se traslapan; de ordinario, las bandas de alta energía se traslapan.

Consideremos el sodio metálico. El átomo de sodio tiene 11 electrones en la configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. El hecho de reunir muchos átomos de sodio en un cristal apenas si afecta las energías de los electrones en los niveles $1s$, $2s$ y $2p$, debido a que los electrones en estos niveles están a cubierto de la influencia de los otros átomos por el electrón de valencia; las bandas correspondientes están llenas. Los niveles de la capa de valencia están mucho más influidos por la presencia de los otros átomos y se desdoblan en las bandas mostradas en la figura 28.3(a). Las bandas $3s$ y $3p$ han sido desplazadas horizontalmente para ilustrar el efecto de las bandas traslapantes. Los N electrones de valencia llenan los niveles más bajos disponibles, lo que resulta en el llenado parcial de las bandas $3s$ y $3p$; el sombreado indica la fracción llena de las bandas. El traslape de las bandas s y p es un detalle característico de la estructura electrónica de los metales; las bandas mezcladas se denominan a menudo banda sp.

La banda s puede contener $2N$ electrones o 2 electrones/átomo. Si no fuera por el hecho de que la banda p se traslapa a la banda s, ésta estaría completamente llena en los metales divalentes como el calcio. Como veremos en breve, si la banda s estuviera llena y una región de energías prohibidas separase la parte más alta de la banda s de la base de la banda p, los metales divalentes serían aislantes Como se muestra en la figura 28.3(b), las bandas p y s del calcio se traslapan ligeramente; la región sombreada indica cómo los dos electrones del calcio llenan las bandas.

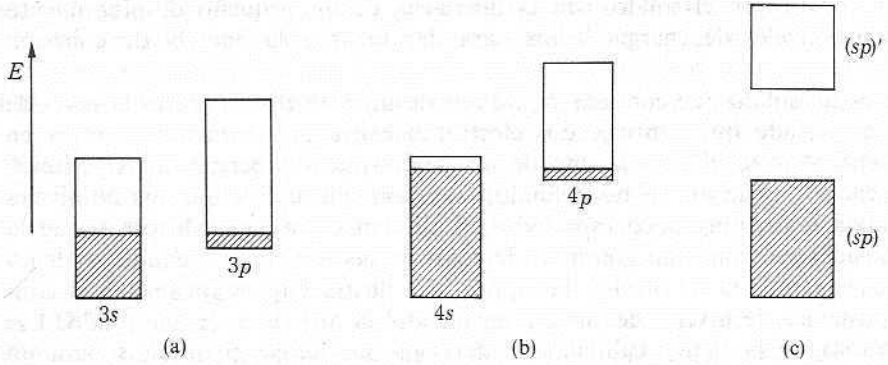


Fig. 28.3 Estructura de bandas en sólidos. (a) Sodio. (b) Calcio. (c) Diamante.

El diamante es un cristal con bandas llenas. La banda *s*, que contiene 2 electrones/átomo, y la banda *p*, que contiene 6 electrones/átomo interactúan en el diamante para formar dos bandas distintas, cada una de las cuales contiene cuatro electrones por átomo; estas bandas se denominan *sp* y $(sp)'$ en la figura 28.3(c). Los cuatro electrones por átomo del diamante llenan exactamente la banda inferior. El diamante, con esta banda llena, es un aislante.

28.4 CONDUCTORES Y AISLANTES

Un cristal con bandas de energía completamente llenas es un aislante, y uno con bandas parciamente llenas es un conductor. La banda en los cristales reales contiene tantos niveles como átomos tiene el cristal, pero en pro de nuestra argumentación supóngase que imaginamos que la banda tiene sólo ocho niveles (véase Fig. 28.4a). Podemos suponer que la mitad de estos niveles están asociados al movimiento de los electrones en la dirección $+x$ y la otra mitad al movimiento en la dirección $-x$. Esto está indicado por las flechas sobre los niveles. Con independencia de lo llena que esté la banda, la mitad de los electrones están en niveles correspondientes al movimiento en la dirección $+x$ y la otra mitad en niveles correspondientes al movimiento en la dirección $-x$; en consecuencia, no hay movimiento neto en una dirección y, en consecuencia, no hay flujo de corriente. Si aplicamos un campo eléctrico en la dirección $+x$, la energía de un conjunto de niveles disminuye y la energía del otro aumenta (Fig. 28.4b). Si la banda está llena, todos los niveles están ocupados antes y después de la aplicación del campo, y tampoco hay movimiento electrónico neto en ninguna dirección; el cristal es un aislante. Sin embargo, si la banda sólo está parciamente llena, entonces sólo se ocupan los niveles más bajos; la aplicación del campo reordena la posición de los niveles y los electrones caen al conjunto más bajo de niveles en presencia del campo. En este conjunto más bajo de niveles, los correspondientes al movimiento en la dirección $-x$ predominan, por lo que hay un flujo neto de electrones hacia la izquierda; hay flujo neto de corriente y el cristal es un conductor.

Los metales que conducen mediante flujo de electrones tienen bandas parcialmente llenas, mientras que los aislantes, como el diamante, tienen bandas completamente llenas. Si es posible llevar electrones de una banda llena de un aislante a una banda vacía de energía más alta, entonces estos electrones excitados pueden transportar una corriente. Como el intervalo energético entre las bandas es bastante grande, de ordinario no puede hacerse esto aumentando la temperatura para proporcionar energía térmica suficiente. Empleando luz de frecuencia suficientemente alta es posible excitar los electrones. Este fenómeno se conoce como fotoconductividad. La luz visible la provoca esto en el selenio.

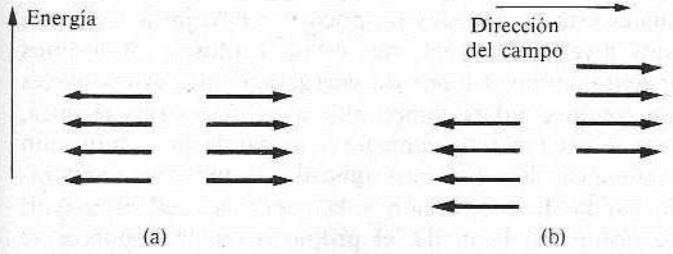


Fig. 28.4 Desplazamiento de los niveles de energía en una banda debido a un campo eléctrico. (a) Sin campo. (b) Con campo.

28.5 CRISTALES IONICOS

En una primera aproximación, el sistema de bandas de un cristal que contiene dos clases distintas de átomos puede verse como la superposición de los sistemas de bandas de las dos partículas individuales. En la figura 28.5 se muestra el sistema de bandas para el cloruro de sodio. Los ocho electrones ocupan las bandas $3s$ y $3p$ del ion cloruro, mientras que la banda $3s$ del ion sodio, que tiene una energía mayor, está vacía. Esta es una forma mecánico-cuántica de decir que el cristal está constituido por iones de sodio e iones de cloruro, en vez de átomos de sodio y de cloro. Las bandas llenas están separadas de las bandas vacías por un intervalo energético, de forma que el cloruro de sodio es un aislante.

$3s(Na^+)$

$3p(Cl^-)$

$3s(Cl^-)$

Fig. 28.5 Bandas de energía en el NaCl.

28.6 SEMICONDUCTORES

Los semiconductores son sólidos que presentan una débil conductividad eléctrica que aumenta al aumentar la temperatura. (La conductividad de los metales disminuye al aumentar la temperatura.) La semiconductividad se presenta en aislantes contaminados ligeramente con sustancias extrañas, y en compuestos, como Cu_2O y ZnO, que no contienen cantidades estequiométricas exactas de metal y no metal.

El silicio puro es un aislante, similar al diamante tanto en estructura cristalina como en estructura electrónica. La estructura electrónica del silicio puro puede representarse por la banda llena y la banda vacía que se muestran en la figura 28.6(a). Supóngase que quitamos unos cuantos átomos de silicio y los remplazamos por átomos de fósforo, cada uno de los cuales tiene un electrón más que el átomo de silicio. Los niveles de energía de los átomos de fósforo, niveles de impureza, se superponen al sistema de bandas del silicio; estos niveles no concuerdan exactamente con los del silicio. (Como están presentes tan pocos átomos de fósforo, estos no se desdoblan en bandas.) Se encuentra que los electrones extra introducidos por los átomos de fósforo ocupan los niveles de impureza mostrados en la figura 28.6(b), los cuales están colocados un poco por debajo de la banda vacía de la malla de silicio. En estos niveles, los electrones están ligados a los átomos de fósforo y no pueden conducir corriente; como el intervalo energético entre estos niveles y la banda vacía del silicio (banda de conducción) es comparable a kT, la energía térmica, una cierta fracción de estos electrones se excitan térmicamente a la banda de conducción en la cual pueden moverse bajo la influencia de un campo aplicado. A mayores temperaturas se excitan más electrones a la banda de conducción y la conductividad es mayor. Si se introducen muchos átomos de fósforo en la malla, el propio nivel de impureza se hace más ancho y forma una banda que traslapa con la banda de conducción del silicio; la conductividad adquiere carácter metálico. Este es un ejemplo de semiconductividad de

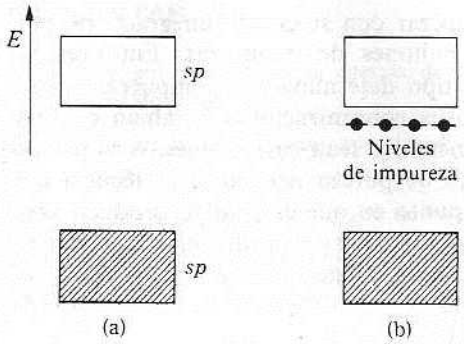


Fig. 28.6 (a) Silicio puro. (b) Niveles de impureza en el silicio, un semiconductor tipo *n*.

tipo *n*, denominada así debido a que los portadores de la corriente, los electrones, tienen carga negativa.

Si se introducen átomos de aluminio o boro en la malla de silicio, también estos introducen su propio sistema de niveles. Como el átomo de aluminio tiene un electrón menos que el silicio, los niveles de impureza están vacíos. La figura 28.7(a) muestra la posición de los niveles de impureza, que en este caso se encuentra ligeramente por encima de la banda llena de la malla de silicio. Se pueden excitar térmicamente los electrones de la banda llena hacia los niveles de impureza (véase Fig. 28.7b), donde son enlazados a los átomos de aluminio para producir la especie Al^- en la malla. Los huecos dejados en la banda efectivamente portan una carga positiva, pueden moverse bajo la influencia de un campo aplicado, transportando de esta manera corriente. Este es un ejemplo de semiconductividad de tipo *p*, debido a que el portador está cargado positivamente.

La semiconductividad de los compuestos no estequiométricos como el ZnO y el Cu_2O, puede explicarse de manera similar. Si el ZnO pierde un poco de oxígeno, puede ser considerado como ZnO con unos pocos átomos de cinc como impurezas. Los átomos de cinc tienen dos electrones más que los iones de cinc; por tanto, la semiconductividad es de tipo *n*. Como el cristal Cu_2O puede contener oxígeno extra, puede considerarse como Cu_2O con algunos iones Cu^{2+} como impurezas. El ion de Cu^{2+} tiene un electrón menos que el ion de Cu^+, y la conductividad es de tipo *p*. El cloruro de sodio en contacto con vapor de sodio a altas temperaturas incorpora átomos de sodio como impurezas; el cristal impuro tiene semiconductividad de tipo *n*. Puede introducirse un exceso de halógeno en el cloruro de sodio para producir un semiconductor de tipo *p*.

Hasta los últimos años de la década de 1940, el estudio de la semiconductividad fue una ocupación frustrante. Era difícil obtener mediciones reproducibles. Para estudiar este

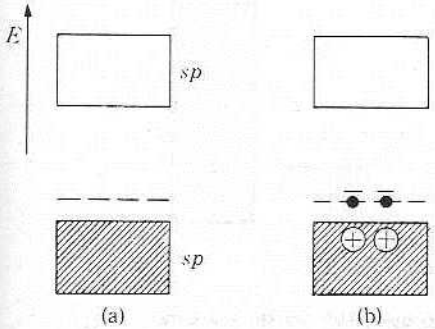


Fig. 28.7 Niveles de impureza en un semiconductor tipo *p*.

fenómeno en el silicio, por ejemplo, es necesario empezar con silicio de un grado de pureza fantástico, con menos de una parte en mil millones de impurezas. Entonces se agregan cantidades precisamente controladas de un tipo determinado de impureza. Si se emplea silicio común, las impurezas accidentales y sus concentraciones cambian de una muestra a otra, haciendo que las mediciones experimentales sean casi inútiles. A partir de 1948, las técnicas para producir materiales del grado de pureza necesario, la técnica del refinamiento por zonas, se ha desarrollado hasta el punto en que es posible producir con facilidad y a escala comercial semiconductores con características reproducibles. Los aparatos hechos con materiales semiconductores son actualmente algo corriente.

28.7 ENERGIA DE COHESION EN LOS METALES

Todo cálculo detallado de la energía de cohesión en metales es bastante complicado; sin embargo, es posible obtener cierta información acerca del problema a partir de un examen cualitativo de los sistemas de bandas. Consideremos los metales de transición que como átomos aislados tienen capas *d* parcialmente llenas, y como sólidos tienen bandas *d* parcialmente llenas. La banda *d* puede contener 10 electrones/átomo. Como la capa *d* en los átomos está un tanto apantallada por los electrones más externos, la banba *d* es muy estrecha comparada con la banda *sp*. La figura 28.8(b) muestra el ancho relativo y el llenado de las bandas *d* y *sp* en el cobre. La banda *d* está completamente llena. En el níquel, que tiene un electrón menos por átomo, la banda *d* está sólo parcialmente llena (Fig. 28.8a). La menor energía de cohesión del cobre en comparación con la del níquel es un resultado de la mayor energía promedio de los electrones de la banda *sp* del cobre. El cinc tiene un electrón más que el cobre; añadiendo este electrón a la banda *sp* la llena hasta un nivel mucho más alto (Fig. 28.8c) dando como resultado una marcada disminución de la energía de cohesión. Las energías de cohesión son: níquel, 425,1 kJ/mol; cobre, 341,1 kJ/mol; cinc, 130,5 kJ/mol. Cuanto menor sea la energía de los electrones del metal, más estable será el sistema y mayor la energía de cohesión. Según la figura 28.8, es evidente que una banda *d* parcialmente vacía de un metal es una indicación de una energía de cohesión grande, ya que la energía promedio de los electrones es baja. La adición de un electrón a la banda *sp*, como al pasar del cobre al cinc, aumenta la energía electrónica promedio rápidamente, debido a que la banda *sp*, muy ancha, acomoda tan sólo cuatro electrones por átomo, mientras la banda *d*, muy angosta, acomoda 10.

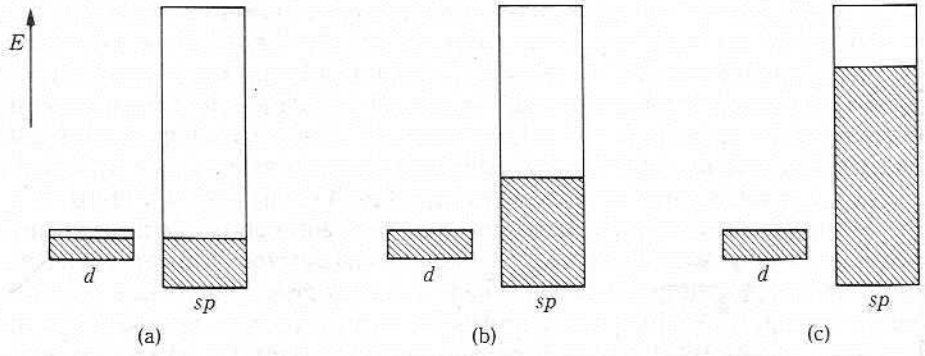


Fig. 28.8 Efecto de la banda *d* en la energía electrónica. (a) Níquel. (b) Cobre. (c) Cinc.

PREGUNTAS

28.1 ¿Por qué es negativa la energía de Madelung, U_M, y por qué es proporcional al número de pares de iones?

28.2 ¿Cuál es la dependencia aproximada de la energía de cohesión de la magnitud de las cargas iónicas?

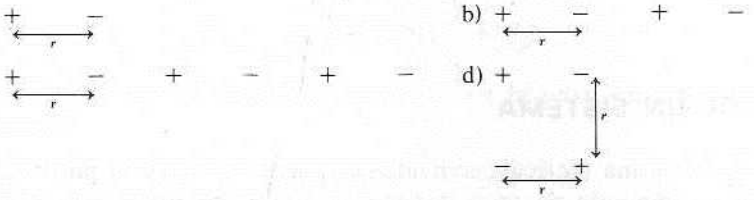
28.3 ¿Cómo se refleja en la imagen de bandas el carácter *iónico* de un sólido iónico?

28.4 Identifíquense los portadores de corriente en los semiconductores *n* y *p*.

28.5 Explíquese la dependencia de la temperatura de la conductividad de los semiconductores.

PROBLEMAS

28.1 Considérese la siguiente disposición de iones:



La carga sobre los iones positivos y negativos es $+e$ y $-e$, respectivamente; la separación en las disposiciones lineales es r entre dos vecinos cualesquiera. Calcúlese la constante de Madelung para estas disposiciones de iones.

28.2 Los radios iónicos para el Na^+ y el Cl^- son 95 pm y 181 pm. Calcúlese la energía de cohesión despreciando la repulsión; $A = 1{,}7476$. Calcúlese la energía de cohesión si $n = 8{,}0$.

28.3 Usando las constantes de Madelung de la tabla 28.1, compárese la energía de cohesión del RbCl en la estructura del NaCl y en la estructura del CsCl. Los radios son $r_+ = 148$ pm, $r_- = 181$ pm, y se suponen iguales en ambas estructuras.

28.4 a) Lístense los fluoruros de metales alcalinos en orden de energía de cohesión creciente.
b) Lístense los haluros de potasio en orden de energía de cohesión creciente.

28.5 ¿Cuál es la proporción aproximada entre las energías de cohesión del NaF y el MgO?

28.6 La densidad del NaCl es 2,165 g/cm^3. Calcúlese la distancia interiónica, Na^+—Cl^-. Si $n = 8{,}0$, calcúlese la compresibilidad del NaCl sólido.

29

Estructura y propiedades termodinámicas

29.1 ENERGIA DE UN SISTEMA

La energía de un átomo o una molécula individuales puede calcularse a partir de la mecánica cuántica. En un conjunto de gran número de moléculas existe una distribución de energía; unas moléculas tienen más energía y otras, menos. La energía *promedio* del conjunto de moléculas se identifica con la energía termodinámica del sistema. Es nuestro propósito establecer la relación entre las propiedades de una molécula individual, obtenidas a partir de la ecuación de Schrödinger, y las propiedades termodinámicas del sistema en general, que contiene muchas moléculas individuales.

Consideremos un sistema con un volumen fijo V, que contiene gran número N de moléculas. Como las energías de las moléculas individuales tienen valores discretos, las energías posibles del sistema tienen los valores discretos E_1, E_2, E_3, ..., E_i. Encontramos estos valores resolviendo la ecuación de Schrödinger. Especificamos que la temperatura es constante, ya que el sistema está inmerso en una reserva de calor a temperatura constante. El sistema intercambia energía con la reserva; por tanto, si realizamos cierto número de observaciones del sistema, encontraremos que tiene un estado cuántico diferente, que tiene un valor de E_i diferente, en cada observación. La energía termodinámica es el promedio de las energías encontradas en gran número de observaciones. Si queremos, en lugar de observar un sistema gran número de veces, podemos construir gran número de sistemas idénticos y sumergirlos en la misma reserva de temperatura y realizar una observación de cada sistema. Se encuentra que cada uno tiene un estado cuántico diferente; la energía se obtiene promediando sobre todos los sistemas.

Consideremos un conjunto de gran número $\mathbf{N}$ de sistemas idénticos, un colectivo. Cada sistema del colectivo tiene uno de los valores de la energía, así que podemos escribir la distribución de la energía de la manera siguiente:

Energía:	E_1	E_2	E_3	$\cdots$	E_i	$\cdots$
Número de sistemas:	$\mathbf{n}_1$	$\mathbf{n}_2$	$\mathbf{n}_3$	$\cdots$	$\mathbf{n}_i$	$\cdots$

La probabilidad de encontrar un sistema con la energía E_i es $P_i = \mathbf{n}_i/\mathbf{N}$. Esta probabilidad depende de la energía E_i; por consiguiente,

$$P_i = f(E_i). \tag{29.1}$$

Así mismo, la probabilidad de encontrar un sistema con la energía E_j es:

$$P_j = f(E_j). \tag{29.2}$$

Supóngase que escogemos dos sistemas del colectivo; la probabilidad P_{ij} de que un sistema tenga energía E_i y otro tenga energía E_j es el producto de las probabilidades individuales,

$$P_{ij} = P_i P_j = f(E_i) f(E_j). \tag{29.3}$$

Existe otra manera de elegir dos sistemas del colectivo. Supóngase que emparejamos sistemas al azar para formar $\mathbf{N}/2$ pares de sistemas. La probabilidad de que un par tenga energía $E_i + E_j$, es también P_{ij} y debe ser la misma función de la energía para la pareja que el P_i lo es del sistema individual; P_{ij} difiere como máximo en una constante multiplicativa B, ya que el número total de sistemas implicados es diferente. Por tanto,

$$P_{ij} = Bf(E_i + E_j). \tag{29.4}$$

Combinando esto con el resultado expresado por la ecuación (29.3), obtenemos la ecuación funcional

$$f(E_i) f(E_j) = Bf(E_i + E_j). \tag{29.5}$$

Ya hemos visto una ecuación similar [Ec. (4.27)] en la teoría cinética de los gases. La ecuación (29.5) se satisface si $f(E_i)$ tiene la forma

$$f(E_i) = Be^{-\beta E_i}, \tag{29.6}$$

donde β es una constante positiva y el signo negativo del exponencial se escogió a fin de evitar una probabilidad infinita de encontrar sistemas con energía infinita. La constante β debe ser la misma para todos los sistemas; de otra manera no se satisfaría la relación funcional [Ec. (29.5)]. La propiedad común a todos los sistemas es la temperatura; por lo cual establecemos

$$\beta = \frac{1}{kT}, \tag{29.7}$$

donde k es la constante de Boltzmann. La relación expresada por la ecuación (29.7) puede probarse rigurosamente, pero para evitar la repetición de ecuaciones, no lo haremos aquí. Finalmente, la probabilidad es

$$P_i = Be^{-E_i/kT}. \tag{29.8}$$

La constante B se determina mediante la condición de que la suma de las probabilidades en todos los estados posibles de energía es la unidad:

$$\sum_i P_i = 1, \tag{29.9}$$

por tanto,

$$B \sum_i e^{-E_i/kT} = 1. \tag{29.10}$$

El sumatorio de la ecuación (29.10) se denomina *función de partición*, o *suma de estados*, y se representa por el símbolo Q:

$$Q = \sum_i e^{-E_i/kT}. \tag{29.11}$$

En consecuencia, $B = 1/Q$, y

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{Q}. \tag{29.12}$$

Conociendo la probabilidad de encontrar al sistema con energía E_i, puede calcularse la energía termodinámica U del sistema, que es el promedio de energías del colectivo:

$$U = \langle E \rangle = \frac{\sum_i \mathbf{n}_i E_i}{\mathbf{N}}.$$

Como $\mathbf{n}_i/\mathbf{N} = P_i$, esto resulta

$$U = \sum_i P_i E_i. \tag{29.13}$$

Por el mismo razonamiento, cualquier función de la energía $Y(E_i)$ tiene el promedio $\langle Y \rangle$ dado por

$$\langle Y \rangle = \sum_i P_i Y(E_i). \tag{29.14}$$

El argumento supone que las probabilidades de elegir un sistema con energía E_i y otro con energía E_j son indepedientes; esto nos lleva a una función de distribución P_i de tipo de la de Maxwell-Boltzmann. La independencia de las probabilidades implica que la distribución es aleatoria.

29.2 DEFINICION DE ENTROPIA

En el colectivo, los sistemas se distribuyen en los diferentes estados cuánticos; cada ordenamiento posible de los sistemas en los estados cuánticos se denomina *configuración* del colectivo. El número de configuraciones se simboliza por Ω; así, la entropía del colectivo se define, como en la sección 9.12, mediante

$$\mathbf{S} = k \ln \mathbf{\Omega}. \tag{29.15}$$

La entropía del sistema es la entropía del colectivo dividida por el número de sistemas $\mathbf{N}$, así que

$$S = \frac{\mathbf{S}}{\mathbf{N}} = \frac{k \ln \mathbf{\Omega}}{\mathbf{N}}. \tag{29.16}$$

Consideramos los estados cuánticos con energías E_i como cajas y los sistemas como pelotas para ser distribuidas entre las cajas. El número total de modos distinguibles de colocar las

pelotas en las cajas (sistemas en los estados cuánticos), es el número de configuraciones Ω del colectivo. Este número lo expresa la ecuación (9.70):

$$\Omega = \frac{\mathbf{N}!}{\mathbf{n}_1!\mathbf{n}_2!\mathbf{n}_3!\ldots}. \tag{29.17}$$

Para calcular S, calculamos primero $\ln \Omega$.

$$\ln \Omega = \ln \mathbf{N}! - \sum_i \ln \mathbf{n}_i!$$

Si $\mathbf{N}$ es grande, la fórmula de Stirling establece que $\ln \mathbf{N}! = \mathbf{N} \ln \mathbf{N} - \mathbf{N}$. Entonces,

$$\ln \Omega = \mathbf{N} \ln \mathbf{N} - \mathbf{N} - \sum_i \mathbf{n}_i \ln \mathbf{n}_i + \sum_i \mathbf{n}_i.$$

Como $\Sigma_i \mathbf{n}_i = \mathbf{N}$, y $\mathbf{n}_i = P_i\mathbf{N}$, esto se reduce a

$$\ln \Omega = \mathbf{N} \ln \mathbf{N} - \mathbf{N} \sum_i P_i \ln (\mathbf{N}P_i).$$

Desarrollando $\ln (\mathbf{N}P_i)$ y sabiendo que $\Sigma_i P_i = 1$, tenemos

$$\ln \Omega = -\mathbf{N} \sum_i P_i \ln P_i. \tag{29.18}$$

Reemplazando este resultado en la ecuación (29.16), obtenemos para la entropía del sistema

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i. \tag{29.19}$$

La ecuación (29.19) expresa la dependencia de la entropía de P_i. Es importante observar que P_i es la fracción de sistemas en el estado con energía E_i, de manera que la forma de la suma en la ecuación (29.19) tiene la apariencia de la entropía de mezclado. Los sistemas del conjunto están «mezclados» o dispersos en los posibles estados energéticos del sistema. Esta «mezcla» o dispersión es la causante de la propiedad de un sistema conocida como entropía.

29.3 FUNCIONES TERMODINAMICAS EN TERMINOS DE LA FUNCION DE PARTICION

Las ecuaciones (29.13) y (29.19) relacionan la energía y la entropía con P_i. A partir de estas ecuaciones, la relación entre P_i y Q [Ec. (29.12)] y la definición de Q [Ec. (29.11)], todas las funciones termodinámicas pueden expresarse a partir de la función de partición Q y sus derivadas. Comenzamos diferenciando la ecuación (29.11) respecto a la temperatura:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{kT^2} \sum_i E_i e^{-E_i/kT}. \tag{29.20}$$

Como las E_i se obtienen de la ecuación de Schrödinger, no dependen de la temperatura; pueden, no obstante, depender del volumen, de modo que la derivada es una derivada parcial. Usando la ecuación (29.12), puede reemplazarse la exponencial en la suma de la ecuación (29.20) por QP_i, lo que da a la ecuación la forma

$$kT^2\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = Q\sum_i P_i E_i.$$

Comparando con la ecuación (29.13), esta suma es igual a la energía, de forma que tenemos

$$U = \frac{kT^2}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V, \tag{29.21}$$

que relaciona la energía con la función de partición.

Para obtener la entropía, calculamos $\ln P_i$ usando la ecuación (29.12):

$$\ln P_i = -\frac{E_i}{kT} - \ln Q.$$

Reemplazando esta expresión en la ecuación (29.19) para la entropía, tenemos

$$S = -k\left[-\frac{1}{kT}\sum_i P_i E_i - \ln Q\sum_i P_i\right].$$

Usando las ecuaciones (29.9) y (29.13), tenemos

$$S = \frac{U}{T} + k\ln Q.$$

Utilizando en esta expresión el valor de U de la ecuación (29.21), obtenemos

$$S = k\ln Q + kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V, \tag{29.22}$$

que expresa la entropía en términos de la función de partición. Como todas las demás funciones termodinámicas están relacionadas directamente con S, U, T y V, su cálculo no es difícil. Por ejemplo, la función de Helmholtz $A = U - TS$. Usando los valores de U y S a partir de Q, obtenemos para A

$$A = -kT\ln Q. \tag{29.23}$$

Por la ecuación fundamental [Ec. (10.21)], $p = -(\partial A/\partial V)_T$. Diferenciando la ecuación (29.23), obtenemos la presión;

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T. \tag{29.24}$$

Por tanto, los valores de H y G se deducen enseguida por las definiciones:

$$H = kT\left[T\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T\right]; \tag{29.25}$$

$$G = -kT\left[\ln Q - V\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T\right]. \tag{29.26}$$

Finalmente, diferenciando la ecuación (29.21), obtenemos la capacidad calorífica C_v:

$$C_v = kT\left[2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_V\right]. \tag{29.27}$$

En cierto sentido, hemos resuelto el problema de obtener las funciones termodinámicas a partir de las propiedades de las moléculas. Estas funciones se han expresado a partir de Q, que está relacionada, por definición, con los niveles energéticos del sistema, que a su vez están relacionados con los niveles energéticos de las moléculas del sistema. Para que estas ecuaciones sean útiles, debemos expresar la función de partición en función de las energías de las moléculas.

29.4 FUNCION DE PARTICION MOLECULAR

Consideremos el estado cuántico del sistema con energía E_i. Esta energía está compuesta por la suma de las energías de las moléculas ϵ_1, ϵ_2,... más cualquier energía de interacción W entre las moléculas:

$$E_i = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + W. \tag{29.28}$$

Por el momento, suponemos que las moléculas no interactúan entre sí (gas ideal) y hacemos $W = 0$. Cada energía ϵ_i corresponde a uno de los estados cuánticos permitidos de la molécula. Como la energía E_i tiene la forma dada por la ecuación (29.28), es posible escribir la función de partición como un producto de las funciones de partición de las moléculas individuales, q. La forma final para moléculas no distinguibles es

$$Q = \frac{1}{N!}q^N, \tag{29.29}$$

donde N es el número de moléculas del sistema y

$$q = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}. \tag{29.30}$$

La suma de la ecuación (29.30) incluye todos los *estados cuánticos* de la *molécula*, de forma que q es la *función de partición molecular*. Si g_i estados cuánticos tienen la misma energía, se dice que están degenerados; degeneración $= g_i$. Los términos de la función de partición pueden agruparse de acuerdo con el nivel energético. Los estados g_i dan g_i términos iguales en la función de partición. La expresión de la ecuación (29.30) puede escribirse como

$$q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}, \tag{29.30a}$$

en la que la suma se efectúa sobre los diferentes niveles de energía del sistema. Si hay presentes dos clases de moléculas, N_a de A y N_b de B, entonces

$$Q = \frac{q_a^{N_a} q_b^{N_b}}{N_a! N_b!}. \tag{29.31}$$

No intentaremos justificar estas ecuaciones, sólo diremos que si las Q se escribiesen simplemente como q^N, se incluirían demasiados términos; para llegar al resultado correcto se hace imperativa la división por $N!$.

Como en las fórmulas para las funciones termodinámicas aparece sólo $\ln Q$, por la ecuación (29.29), usando la fórmula de Stirling, tenemos

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N. \tag{29.32}$$

Usando esta expresión en la ecuación (29.32), podemos escribir todas las funciones termodinámicas partiendo de $\ln q$ en vez de $\ln Q$.

29.5 EL POTENCIAL QUIMICO

Calculamos el valor del potencial químico en una mezcla utilizando la relación $\mu_a = (\partial A/\partial N_a)_{T,V,N_b}$. Diferenciando la ecuación (29.23), obtenemos

$$\left(\frac{\partial A}{\partial N_a}\right)_{T,V,N_b} = -kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_a}\right)_{T,V,N_b} = \mu_a.$$

De la ecuación (29.31), tenemos

$$\ln Q = N_a \ln q_a + N_b \ln q_b - N_a \ln N_a + N_a - N_b \ln N_b + N_b.$$

Diferenciando respecto a N_a, ésta se transforma en

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_a}\right)_{T,V,N_b} = \ln q_a - 1 - \ln N_a + 1 = \ln\left(\frac{q_a}{N_a}\right).$$

Por consiguiente,

$$\mu_a = -kT \ln\left(\frac{q_a}{N_a}\right), \tag{29.33}$$

que expresa el potencial químico de un gas (moléculas indistinguibles) desde el punto de vista de la función de partición molecular por molécula, q_a/N_a, un resultado muy útil en el análisis del equilibrio químico. Si tratásemos con un sólido, en el que las moléculas están localizadas en un sitio y, por tanto, son distinguibles, no aparecerían los factores $N_a!$ y $N_b!$ en la ecuación (29.31), y tendríamos el resultado más simple

$$\mu = -kT \ln (qe^{-W/NkT}), \tag{29.34}$$

donde aparece la energía de interacción W, ya que no es cero en un sólido.

29.6 APLICACION A LOS GRADOS DE LIBERTAD TRASLACIONALES

La aplicación de las fórmulas es muy sencilla si las moléculas poseen energía sólo en una forma. Por tanto, consideremos un gas monoatómico que posee únicamente energía traslacional. De momento ignoraremos toda contribución de la energía electrónica interna del átomo a las propiedades del sistema. La energía de traslación ϵ_t está constituida por las energías de cada componente del movimiento; por tanto, escribimos

$$\epsilon_t = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z.$$

De nuevo, como estas energías son aditivas, la función de partición traslacional q_t puede expresarse como un producto de tales factores:

$$q_t = q_x q_y q_z. \tag{29.35}$$

Los niveles de energía para traslación son los niveles de energía para una partícula en una caja (véase Sec. 21.3). Si el ancho de la caja en la dirección x es a, según la ecuación de Schrödinger, los valores permitidos de la energía cinética son

$$\epsilon_x = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{29.36}$$

En la sección 21.3.2 se mostró que el espaciamiento entre los niveles en una caja de dimensiones macroscópicas es extremadamente pequeño; demasiado pequeño para que sea posible distinguir los niveles mediante observación. Por consiguiente, escogemos un nuevo conjunto de niveles distintos, ϵ_i, pero separados por una energía $d\epsilon$. Sean g_i niveles en el intervalo de energías $d\epsilon$ entre ϵ_i y ϵ_{i+1}. A todos los niveles en este intervalo de energías les asignaremos el valor único ϵ_i. Los términos en la función de partición se agrupan en conjuntos y la función de partición puede expresarse como

$$q_x = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}, \tag{29.37}$$

dado que g_i términos con el exponencial $e^{-\epsilon_i/kT}$ aparecen cuando la suma incluye todos los niveles.

Para calcular g_i, calculamos el espaciamiento entre los niveles,

$$\epsilon_{n+1} - \epsilon_n = (2n + 1)\frac{h^2}{8ma^2}.$$

Si n es muy grande, entonces $2n + 1 \approx 2n = (4a/h)(2m\epsilon)^{1/2}$, donde la última expresión se obtiene resolviendo la ecuación (29.36) para $2n$ (se eliminó el subíndice x de ϵ). El valor del espaciamiento será

$$\epsilon_{n+1} - \epsilon_n = \frac{h}{a}\left(\frac{\epsilon}{2m}\right)^{1/2}.$$

El número de niveles en el intervalo $d\epsilon$ es g y se obtiene dividiendo el intervalo por el espaciamiento entre los niveles:

$$g = \frac{a}{h}\left(\frac{2m}{\epsilon}\right)^{1/2} d\epsilon.$$

Reemplazando este valor de g en la función de partición y cambiando la suma a integración desde $\epsilon = 0$ hasta $\epsilon = \infty$, la ecuación (29.37) se transforma en

$$q_x = \int_0^\infty \frac{a}{h}\left(\frac{2m}{\epsilon}\right)^{1/2} e^{-\epsilon/kT}\, d\epsilon. \tag{29.38}$$

Cambiando variables a $y^2 = \epsilon/kT$, entonces $d\epsilon = 2kTy\, dy$, y la integral de la ecuación (29.38) es

$$q_x = \frac{2a}{h}(2mkT)^{1/2} \int_0^\infty e^{-y^2}\, dy.$$

Esta integral tiene el valor $\frac{1}{2}\pi^{1/2}$; por consiguiente,

$$q_x = \frac{a}{h}(2\pi mkT)^{1/2}.$$

De forma similar, si b y c son los anchos de la caja en las direccions y y z, tenemos

$$q_y = \frac{b}{h}(2\pi mkT)^{1/2}, \qquad q_z = \frac{c}{h}(2\pi mkT)^{1/2}.$$

La función de partición traslacional q_t es el producto de éstas, según la ecuación (29.35); tenemos

$$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V, \tag{29.39}$$

donde el producto de las dimensiones de la caja abc se ha reemplazado por el volumen V. Con la ecuación (29.32), obtenemos para Q

$$\ln Q = N \ln q_t - N \ln N + N. \tag{29.40}$$

Las derivadas de $\ln Q$ son

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = \frac{3N}{2T} \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T = \frac{N}{V}.$$

Podemos verificar fácilmente que la energía del sistema es $\frac{3}{2}NkT$ y que $p = NkT/V$, que son los valores esperados para un gas monoatómico en el que la energía de interacción es cero. A partir de los valores de las derivadas y el propio valor de $\ln Q$ puede calcularse cualquiera de las cantidades termodinámicas utilizando las fórmulas de la sección 29.3.

29.7 FUNCION DE PARTICION PARA EL OSCILADOR ARMONICO

Si las partículas que componen el sistema sólo presentan movimiento vibracional, las energías permitidas están dadas por

$$\epsilon_s = (s + \tfrac{1}{2})hv, \qquad s = 0, 1, 2, \ldots,$$

donde ν es la frecuencia del oscilador. Usando este valor para la energía, la función de partición molecular vibracional resulta

$$q_v = \sum e^{-\epsilon_s/kT} = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-(s+1/2)h\nu/kT},$$

donde la suma incluye todos los valores enteros de s desde cero hasta infinito. Para simplificar, sea $y = e^{-h\nu/kT}$, entonces

$$q_v = y^{1/2} \sum_{s=0}^{\infty} y^s = y^{1/2}(1 + y + y^2 + \cdots).$$

Como $1/(1 - y) = 1 + y + y^2 + y^3 + \cdots$, vemos que q_v es

$$q_v = \frac{y^{1/2}}{1 - y} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}. \tag{29.41}$$

Es costumbre definir una temperatura característica para el oscilador, $\theta = h\nu/k$. Así,

$$q_v = \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - e^{-\theta/T}}. \tag{29.42}$$

Si la temperatura es muy alta o muy baja, esta ecuación tiene una forma más sencilla.

Caso I. T es muy baja; $\theta/T \gg 1$. Entonces, $e^{-\theta/T}$ es despreciable comparado con la unidad del denominador de la ecuación (29.42), y tenemos

$$q_v = e^{-\theta/2T} \qquad \text{(baja temperatura)}. \tag{29.43}$$

Caso II. T es muy alta; $\theta/T \ll 1$. El exponencial del denominador puede desarrollarse $e^{-\theta/T} = 1 - \theta/T$, y tenemos

$$q_v = \frac{T}{\theta} e^{-\theta/2T} \qquad \text{(alta temperatura)}. \tag{29.44}$$

29.8 SOLIDO MONOATOMICO

Un sólido monoatómico tiene únicamente movimiento vibracional. La función de partición puede expresarse como un producto de las funciones de partición de los átomos que constituyen el sólido y un factor exponencial que incluye la energía de interacción W de los átomos del sólido:

$$Q = e^{-W/NkT} q_1 q_2 q_3 \cdots q_N. \tag{29.45}$$

Como cualquier partícula del sólido tiene tres grados de libertad vibracionales, la función de partición para cada átomo es un producto de tres funciones de partición vibracionales, de manera que Q contiene un producto de $3N$ funciones de partición. Así,

$$Q = e^{-W/NkT} q_{v_1} q_{v_2} q_{v_3} \cdots q_{v_{3N}}. \tag{29.46}$$

Cada función de partición contiene una frecuencia, de modo que existen $3N$ frecuencias; por tanto, están implicados $3N$ valores de θ. No podemos hacer nada más a bajas temperaturas sin conocer algo más sobre las frecuencias.

A muy altas temperaturas podemos hacer algo. Tomando el logaritmo de Q de la ecuación (29.46), obtenemos

$$\ln Q = -\frac{W}{NkT} + \ln q_{v_1} + \ln q_{v_2} + \cdots + \ln q_{v_{3N}}. \tag{29.47}$$

Pero, según la ecuación (29.44), a altas temperaturas tenemos

$$\ln q_v = -\frac{\theta}{2T} - \ln \theta + \ln T,$$

y la derivada respecto a la temperatura es

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_V = \frac{\theta}{2T^2} + \frac{1}{T}, \tag{29.48}$$

de modo que la energía de la vibración individual es

$$\langle E_v \rangle = \tfrac{1}{2}k\theta + kT = \tfrac{1}{2}hv + kT. \tag{29.49}$$

Es evidente, según la forma de la ecuación (29.47), que la energía total del sólido está constituida por una suma de contribuciones de cada vibración, $\langle E_v \rangle$, y una contribución del término $-W/NkT$. La contribución del último término es W, de modo que para la energía del sólido, tenemos

$$U = W + \sum_{i=1}^{3N} \langle E_{v_i} \rangle.$$

Por la ecuación (29.49), se transforma en

$$U = W + \sum_{i=1}^{3N} \tfrac{1}{2}hv_i + \sum_{i=1}^{3N} kT.$$

El sumatorio del segundo término de la derecha es la suma de las energías de punto cero de todos los osciladores. El tercer término es la suma de $3N$ términos, cada uno de valor kT, de manera que es igual a $3NkT$. Como los dos primeros términos son constantes, los combinamos en un único término U_0. El resultado final para altas temperaturas es

$$U = U_0 + 3NkT. \tag{29.50}$$

Por diferenciación, la capacidad calorífica del sólido es

$$C_v = 3Nk. \tag{29.51}$$

El valor de la capacidad calorífica dado por la ecuación (29.51) no depende de ninguna suposición sobre las frecuencias del sólido. Esta sería la capacidad calorífica de cualquier

sólido monoatómico si la temperatura fuese suficientemente alta. Si tratamos con un mol del sólido, $N = N_A$ y $N_A k = R$. Para un mol, $C_v = 3R \approx 25$ J/K mol. Este resultado es la ley de Dulong y Petit, establecida hace casi siglo y medio.

El resultado de la ecuación (29.51) se ha comprobado a temperaturas altas para muchos sólidos. A temperaturas ordinarias, la capacidad calorífica es a menudo menor que el valor ideal $3R$. Para el diamante a temperatura ambiental, la capacidad calorífica es sólo 6,07 J/K mol, lo cual indica que las vibraciones no son excitadas completamente; para que el diamante adquiera el valor de altas temperaturas se necesitan temperaturas del orden de 2000 a 3000 K. Un cristal como el NaCl tiene $2N_A$ átomos por mol y debería tener, por consiguiente, $C_v = 6R = 49{,}89$ J/K mol. Para el NaCl a 25 °C, el valor es $C_p = 49{,}71$ J/K mol. El óxido férrico, Fe_2O_3, con $5N_A$ átomos por mol, debería tener $C_v = 15R = 125$ J/K mol. El valor a 25 °C de C_p es 105 J/K mol.

Una sal como el $NaNO_3$ tiene una capacidad calorífica vibracional de $6R$ debida a las vibraciones del Na^+ y NO_3^- en el sólido y una contribución adicional debida a vibraciones en el ion nitrato, que son excitados parcial pero no totalmente. Algunos metales, especialmente los de transición, tienen valores de C_v mayores que $3R$ a altas temperaturas; la contribución extra procede de la capacidad calorífica del gas de electrones del metal.

Para analizar la capacidad calorífica a temperaturas moderadas y bajas se requiere alguna suposición adicional sobre las frecuencias $3N$. La aproximación más sencilla se debe a Einstein, quien supuso que todas las frecuencias tienen el mismo valor, ν_E. Por tanto, la función de partición toma la forma

$$Q = e^{-W/NkT} q_v^{3N}, \tag{29.52}$$

donde q_v tiene la forma dada por la ecuación (29.41) con $\nu = \nu_E$. El modelo de Einstein concuerda bastante bien con los valores experimentales de C_v a temperaturas intermedias y altas, pero predice valores demasiado pequeños para bajas temperaturas.

La teoría de Debye supone que existe una distribución continua de frecuencia desde $\nu = 0$ hasta cierto valor máximo $\nu = \nu_D$. La expresión final que se obtiene para la capacidad calorífica es complicada, pero interpreta con mayor exactitud que la expresión de Einstein la capacidad calorífica de muchos sólidos en todo el intervalo de temperatura. A bajas temperaturas, la teoría de Debye establece el resultado sencillo:

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3, \tag{29.53}$$

donde $\theta_D = h\nu_D/k$. Esta es la famosa ley de Debye de «T-cúbica» para la capacidad calorífica de un sólido. A temperaturas cercanas al cero absoluto, la mayoría de los sólidos cumplen esta ley con bastante exactitud.

29.9 LA FUNCION DE PARTICION ROTACIONAL

La energía rotacional para una molécula lineal rígida es

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}. \tag{29.54}$$

Como la componente z del momento angular puede tener cualquiera de los valores 0, ± 1, ± 2, ..., $\pm J$, hay $2J + 1$ orientaciones del vector momento angular; la degeneración, $g_J = 2J + 1$. La función de partición rotacional está dada entonces por

$$q_r = \sum_{J=0} (2J + 1)e^{-J(J+1)\hbar^2/2IkT}. \tag{29.55}$$

Si definimos una temperatura rotacional característica como

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}, \tag{29.56}$$

entonces

$$q_r = \sum_{J=0} (2J + 1)e^{-J(J+1)\theta_r/T}. \tag{29.57}$$

Desafortunadamente, la suma del lado derecho de la ecuación no puede evaluarse en forma cerrada. Aun así, utilizando las ecuaciones (29.27) y (29.32) encontramos que la capacidad calorífica, $C_{v(\text{rot})}$ debida a la rotación de las moléculas se convierte en

$$C_{v(\text{rot})} = NkT\left(2\frac{d \ln q_r}{dT} + T\frac{d^2 \ln q_r}{dT^2}\right). \tag{29.58}$$

Podemos calcular esta expresión realizando las diferenciaciones requeridas en las series de la ecuación (29.57), sustituyendo valores numéricos, y sumando término a término hasta que se alcanza la exactitud deseada. El comportamiento de $C_{v(\text{rot})}/R$ como una función de la temperatura se muestra en la figura 29.1. De la figura se ve claro que a todos los valores de $T/\theta_r > \sim 1{,}2$, la capacidad calorífica ha alcanzado el valor clásico R. Supóngase que estimamos el valor de θ_r para una molécula como el CO. Como $m = (0{,}028 \text{ kg/mol})/(6 \times 10^{23}/\text{mol}) \approx 5 \times 10^{-26}$ kg, entonces $I = mr^2 \approx (5 \times 10^{-26} \text{ kg})(10^{-10} \text{ m})^2 \approx 5 \times \times 10^{-46}$ kg m^2, y

$$\theta_r = \frac{(1 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{2(5 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2)(1 \times 10^{-23} \text{ J/K})} \approx 1 \text{ K}.$$

Algunos valores reales de θ_r, así como de θ_v, se relacionan en la tabla 29.1. Excepto para aquellas moléculas diatómicas que contienen hidrógeno, los valores de θ_r son en realidad de 1 a 2 K. Por tanto, estas moléculas que tienen el valor clásico de la capacidad calorífica a cualquier temperatura por arriba de unos 2,5 K.

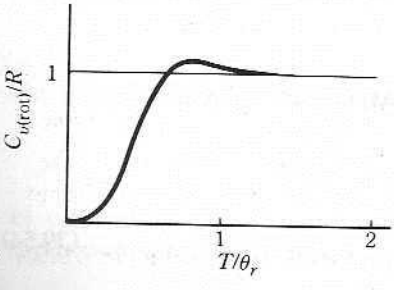


Fig. 29.1 Capacidad rotacional de una molécula diatómica no simétrica. (De T. L. Hill, *Introduction to Statistical Mechanics*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1960.)

Tabla 29.1
Parámetros para moléculas diatómicas

	θ_v/K	θ_r/K	r_e/pm	$D_0/10^{-19}$ J
H_2	6210	85,4	74,0	7,174
N_2	3340	2.86	109,5	15,637
O_2	2230	2,07	120,4	8,196
CO	3070	2,77	112,8	17,798
NO	2690	2,42	115,0	10,426
HCl	4140	15,2	127,5	7,109
HBr	3700	12,1	141,4	5,071
HI	3200	9,0	160,4	4,892
Cl_2	810	0,346	198,9	3,985
Br_2	470	0,116	228,4	3,158
I_2	310	0,054	266,7	2,474

T. L. Hill, *Introduction to Statistical Thermodynamics*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1960.

Cuando $\theta_r/T \ll 1$, podemos reemplazar la suma de la ecuación (29.55) por una integral. Sea $y = J(J + 1)$; entonces $dy = (2J + 1)dJ$. Pero como J es un entero, la diferencia entre valores sucesivos es 1; entonces $dJ = 1$ y, por tanto, $dy = 2J + 1$. Utilizando este resultado en la ecuación (29.55) y reemplazando la suma por una integración, obtenemos

$$q_r = \int_0^\infty e^{-y\theta_r/T}\, dy = \frac{T}{\theta_r} = \frac{2IkT}{\hbar^2}. \tag{29.59}$$

Este es el valor de la función de partición rotacional para moléculas lineales no simétricas (por ejemplo, moléculas diatómicas heteronucleares). Usando este valor de q_r, podemos calcular los valores de las funciones termodinámicas atribuibles a la rotación.

Para moléculas no lineales con momentos principales de inercia, I_α, I_β, e I_γ, el valor de la función de partición rotacional a alta temperatura es

$$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{2I_\alpha kT}{\hbar^2}\right)^{1/2}\left(\frac{2I_\beta kT}{\hbar^2}\right)^{1/2}\left(\frac{2I_\gamma kT}{\hbar^2}\right)^{1/2}, \tag{29.60}$$

en la cual σ es el número de simetría.

Si rotamos una molécula diatómica homonuclear 180° alrededor de un eje perpendicular al eje molecular, la configuración final es indistinguible de la inicial. Esto significa que la función de partición dada por la ecuación (29.59) debe dividirse entre dos para moléculas homonucleares, para evitar contar configuraciones indistinguibles como si fueran distintas. Por tanto, para moléculas diatómicas cuando $\theta_r/T \ll 1$, tenemos la expresión general

$$q_r = \frac{2IkT}{\sigma\hbar^2}, \tag{29.61}$$

en la que $\sigma = 1$ para una molécula heteronuclear y $\sigma = 2$ para una molécula homonuclear.

Por las mismas razones, el factor de simetría, σ, fue introducido en la ecuación (29.60)

para moléculas poliatómicas. Consideremos el CH_4, metano, una molécula con 12 configuraciones indistinguibles. Supongamos que el átomo de carbono se encuentra en el origen y el átomo de hidrógeno número 1 está en el eje vertical; entonces los tres hidrógenos en el plano horizontal pueden encontrarse en cualquiera de tres configuraciones indistinguibles. Pero cualquiera de los cuatro átomos puede encontrarse en el eje vertical; entonces, hay $4 \times 3 = 12$ configuraciones indistinguibles y, por tanto, para el metano, $\sigma = 12$ en la ecuación (29.60).

29.10 LA FUNCION DE PARTICION ELECTRONICA

Utilizando la ecuación (29.30a) podemos escribir la función de partición electrónica en la forma,

$$q_e = \sum_i g_{ei} e^{-\epsilon_{ei}/kT} = g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/kT} + g_{e2} e^{-\epsilon_{e2}/kT} + \cdots, \tag{29.62}$$

o, factorizando el primer término de la suma,

$$q_e = g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/kT} \left[1 + \left(\frac{g_{e2}}{g_{e1}} \right) e^{-(\epsilon_{e2} - \epsilon_{e1})/kT} + \cdots \right].$$

Para la mayoría de los átomos y moléculas la energía del estado electrónico inmediato superior es mucho mayor que ϵ_{e1}, por lo que $(\epsilon_{e1} - \epsilon_{e2})/kT$ es muy grande hasta que la temperatura es exageradamente alta. Se deduce que el segundo término y los siguientes de la suma son despreciables. Esto reduce q_e a un término

$$q_e = g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/kT}. \tag{29.63}$$

Si estas condiciones no se cumplen, simplemente añadimos tantos términos superiores como se requieran para el caso particular. En muchas situaciones prácticas, todo lo que se necesita es la ecuación (29.63).

La degeneración del estado electrónico está dada por

$$\text{Atomos: } g_e = 2J + 1; \qquad \text{Moléculas: } g_e = 2\Omega + 1. \tag{29.64}$$

Para átomos, J es el número cuántico para el momento angular total, orbital más espín; $J = L + S$. El número J es el subíndice de la derecha en el símbolo de término obtenido en la sección 24.7. Por ejemplo, para los átomos de halógenos el símbolo de término para el estado fundamental es $^2P_{3/2}$. Entonces, $J = \frac{3}{2}$ y $g_{e1} = 2(\frac{3}{2}) + 1 = 4$. De forma similar, para moléculas, Ω es el número cuántico para el momento angular total de la molécula; $\Omega = \Lambda + \Sigma$ (Sec. 25.9). Para la inmensa mayoría de las moléculas químicamente saturadas, $\Omega = 0$ en el estado fundamental, de forma que $g_{e1} = 1$. El oxígeno es una excepción; para el oxígeno $\Omega = 1$ y $g_{e1} = 3$. Las moléculas con un número impar de electrones, como el NO y el NO_2 son excepciones. Para el NO, $g_{e1} = 2$. También para el NO debe incluirse el segundo término de la función de partición aun a temperatura ambiente.

Como veremos más adelante, si usamos la expresión de la ecuación (29.63) en el cálculo de una constante de equilibrio para una reacción química, debemos escoger un cero de energía común para todas las especies implicadas en la reacción. La condición de átomos separados en reposo en la fase gaseosa (esto es, a $T = 0\,\text{K}$) es generalmente

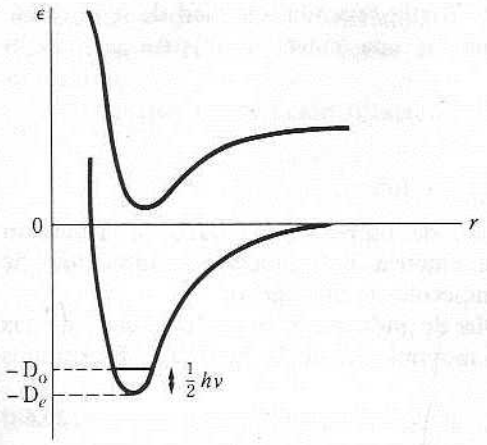


Fig. 29.2 Energías electrónicas del estado fundamental y del primer estado excitado (línea discontinua) como una función de la separación internuclear. (Adaptado de T. L. Hill, *Introduction to Statistical Mechanics*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1960.)

la elección más conveniente del cero de energía. La situación se ilustra para una molécula diatómica en la figura 29.2. La profundidad del mínimo es el valor de ϵ_{e1}; por tanto, $\epsilon_{e1} = -D_e$. Esta posición es el origen de la energía vibracional de la molécula. Por consiguiente, si la energía de disociación es D_0 (un número positivo), entonces

$$-D_0 = -D_e + \tfrac{1}{2}h\nu. \tag{29.65}$$

Si la molécula tiene más de un grado de libertad vibracional, tenemos

$$-D_0 = -D_e + \sum_i \tfrac{1}{2}h\nu_i, \tag{29.66}$$

en la que $\epsilon_{e1} = -D_e$, el sumatorio es sobre todos los modos vibracionales, y D_0 es la energía requerida para la reacción

$$\text{molécula} \rightarrow \text{átomos gaseosos} \quad (\text{a } 0 \text{ K}).$$

Algunos valores de D_0 para moléculas diatómicas se muestran en la tabla 29.1. Obsérvese que D_0 y ν_i son medibles mientras que D_e se calcula a partir de la ecuación (29.66). Para una molécula poliatómica en la cual las diferentes vibraciones son independientes, es conveniente combinar el producto de las funciones de partición electrónica y vibracional. Para $q_e q_v$, tenemos

$$q_v q_e = \left(\prod_i \frac{e^{-\theta_i/2T}}{1 - e^{-\theta_i/T}}\right) g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/kT},$$

donde $\theta_i = h\nu_i/k$. Como

$$\prod_i e^{-\theta_i/2T} = e^{-\Sigma_i \theta i/2T},$$

$q_e q_v$ se reduce a

$$q_v q_e = \frac{g_e e^{-(\epsilon_{e1} + \Sigma_i 1/2h\nu_i)/kT}}{\prod_i (1 - e^{-\theta_i/T})} = \frac{g_e e^{D_0/kT}}{\prod_i (1 - e^{-\theta_i/T})}, \tag{29.67}$$

donde hemos utilizado la ecuación (29.66) para obtener la segunda igualdad de la derecha. Obsérvese que a $T = 0\,\text{K}$, el cambio de energía en una reacción química está dado por ΔD_0.

29.11 *ORTO*- Y *PARA*-HIDROGENO

La interpretación mecánico cuántica de la apariencia del número de simetría en la función de partición rotacional tiene su fundamento en la simetría de la función de onda total de la molécula. Consideraremos sólo el caso de la molécula de hidrógeno.

La función de onda total, Ψ, de la molécula de hidrógeno es un producto de las funciones de onda para los diferentes modos de movimiento de la molécula. Escribimos

$$\Psi = \psi_{\text{el}}\psi_{\text{rot}}\psi_{\text{vib}}\psi_{\text{en}}, \tag{29.68}$$

en la que ψ_{el} es la función de onda electrónica, ψ_{rot} es la función de onda rotacional, ψ_{vib} la vibracional y ψ_{en}, la de espín nuclear. El principio de exclusión de Pauli requiere que la función de onda sea antisimétrica ante el intercambio de dos partículas elementales idénticas cualesquiera. En consecuencia, si intercambiamos los dos protones (los núcleos), la función de onda total debe cambiar de signo. Como ψ_{el} y ψ_{vib} son simétricas con el intercambio de los núcleos, el producto $\psi_{\text{rot}}\psi_{\text{en}}$ debe ser antisimétrico. Este requisito puede satisfacerse de dos maneras, cada una correspondiente a un tipo diferente de hidrógeno. Si ψ_{en} es simétrica, entonces ψ_{rot} debe ser antisimétrica, y viceversa. Si J es impar, ψ_{rot} es antisimétrica, mientras que si J es par, ψ_{rot} es simétrica. Por tanto, tenemos dos tipos de moléculas de hidrógeno:

	ψ_{en}	ψ_{rot}
Orto-hidrógeno (o-H_2)	Simétrica	Antisimétrica $J = 1, 3, 5, \ldots$
Para-hidrógeno (p-H_2)	Antisimétrica	Simétrica $J = 0, 2, 4, \ldots$

Como el número cuántico del espín nuclear para el protón es $\frac{1}{2}$ y hay dos protones, se deduce que pueden sumarse los espines para dar un número cuántico de espín total de 1, o pueden restarse para dar un número cuántico de espín neto de 0. El primer caso corresponde a un triplete (tres funciones de espín simétricas) y el segundo corresponde a un singulete (una función de espín antisimétrica). Las funciones son las mismas que para el par de electrones:

Funciones simétricas	$\alpha(1)\alpha(2)$	$\beta(1)\beta(2)$	$\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$
Función antisimétrica	$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$		

Se deduce que, en ausencia de cualquier otra influencia, los átomos de hidrógeno se combinarán para dar o-H_2 y p-H_2 en una relación de tres a uno, por el simple hecho de haber tres funciones de onda de espín nuclear simétricas y una función de onda de espín nuclear antisimétrica. Esta razón 3:1 se observa a altas temperaturas, donde las

moléculas se encuentran distribuidas sobre tantos estados rotacionales que la diferencia de energía entre las poblaciones de los estados rotacionales impares y pares es insignificante.

La función de partición rotacional para el *para*-hidrógeno es

$$q_r(para) = \sum_{J=\text{par}} (2J + 1)e^{-J(J+1)\theta_r/T}, \tag{29.69}$$

para el *orto*-hidrógeno, tenemos

$$q_r(orto) = 3 \sum_{J=\text{impar}} (2J + 1)e^{-J(J+1)\theta_r/T}. \tag{29.70}$$

Obsérvese que para cualquier molécula de hidrógeno determinada, los valores permitidos de J son pares o impares, pero no ambos. Esta limitación, que permite la ocupación de sólo la mitad de los estados posibles, divide efectivamente la función de partición por un factor de dos. Esta división entre dos se consiguió en la argumentación elemental introduciendo el factor de simetría.

El factor de peso, 3, aparece como factor de la suma en la ecuación (29.70) para el o-H_2, debido a que hay tres estados de espín nuclear permitidos para cada valor de J.

Las capacidades caloríficas rotacionales, $C_{v,\text{rot}}$, para las diferentes formas de hidrógeno se muestran como funciones de la temperatura en la figura 29.3. El llamado hidrógeno *normal*, n-H_2, consta de tres partes de o-H_2 y una parte de p-H_2. Esta es la relación de equilibrio a altas temperaturas. En ausencia de un catalizador para la conversión entre las dos formas, esta razón se mantiene a medida que disminuye la temperatura. Por tanto, la curva de capacidad calorífica experimental mostrada en la figura corresponde a lo que calcularíamos para una mezcla de $\frac{3}{4}$ o-H_2 y $\frac{1}{4}$ p-H_2.

Por otro lado, si la mezcla 3:1 de orto y para hidrógeno a alta temperatura se enfría en presencia de un catalizador (carbón activado), que lleva la reacción o-$H_2 \rightleftharpoons p$-H_2 al equilibrio, entonces las cantidades relativas de las dos especies cambian con la temperatura. En el cero absoluto, todo el hidrógeno se convertirá en *para*-hidrógeno. Como el p-H_2 tiene $J = 0$ en el cero kelvin, tiene una energía rotacional menor que el o-H_2, que tiene $J = 1$ en su estado rotacional más bajo posible. Por tanto, en la presencia de un catalizador, el o-H_2 se convierte en p-H_2 debido a la baja energía rotacional del p-H_2.

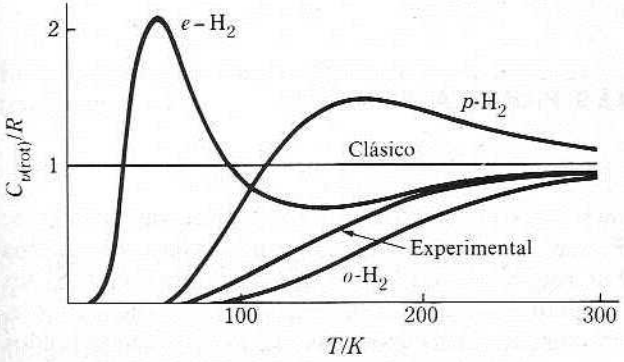


Fig. 29.3 Contribución rotacional-nuclear a la capacidad calorífica de o-H_2, p-H_2, e-H_2 (mezcla de equilibrio a cada temperatura) y n-H_2 etiquetado «experimental». (De T. L. Hill, *Introduction to Statistical Mechanics*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1960.)

A cualquier temperatura en presencia de un catalizador, la razón de equilibrio entre el *orto* y el *para*-hidrógeno está dada por

$$\frac{N_o}{N_p} = \frac{q_r(orto)}{q_r(para)} = \frac{3 \sum_{J=\text{impar}} (2J+1)e^{-J(J+1)\theta_r/T}}{\sum_{J=\text{par}} (2J+1)e^{-J(J+1)\theta_r/T}}. \tag{29.71}$$

La ligera diferencia en la energía rotacional promedio de las dos formas aumenta la capacidad calorífica debido al desplazamiento de LeChatelier en la posición de equilibrio a medida que varía la temperatura. Este efecto se muestra en la curva para $C_{v,\text{rot}}$ etiquetada con e-H_2. El hidrógeno de *equilibrio*, e-H_2, es hidrógeno que se mantiene en presencia de un catalizador para asegurar que el equilibrio entre el o-H_2 y el p-H_2 se establece a todas las temperaturas. La curva para el e-H_2 es típica de la capacidad calorífica de una mezcla reactiva mantenida en equilibrio a medida que la temperatura cambia.

A 0 K, $J = 1$ para el *orto*-hidrógeno y $2J + 1 = 3$. Estos tres estados rotacionales se combinan con los tres estados de espín nuclear para dar nueve estados cuánticos disponibles para la molécula de o-H_2 a 0 K. En el hidrógeno normal, la fracción mol $\frac{3}{4}$ de o-H_2 está distribuida uniformemente sobre estos nueve estados. Por otro lado, para el p-H_2 a 0 K, $J = 0$ y $2J + 1 = 1$. Este estado rotacional se combina con un estado de espín nuclear para dar un solo estado cuántico disponible para la molécula de p-H_2. La fracción mol $\frac{1}{4}$ completa de p-H_2 en el n-H_2, ocupa este estado cuántico único a 0 K.

A 0 K, el hidrógeno normal tiene una entropía residual debida a la entropía de mezclar una fracción mol $\frac{1}{4}$ de p-H_2 con los nueve estados diferentes ocupados por la fracción mol de $\frac{3}{4}$ de o-H_2. Cada uno de los nueve estados tiene $\frac{1}{9}(\frac{3}{4}) = \frac{1}{12}$ de fracción mol en él. El ΔS de mezclado es

$$\Delta S_{\text{mez}} = -R(\tfrac{1}{4} \ln \tfrac{1}{4} + \tfrac{3}{4} \ln \tfrac{1}{12}) = 2{,}21R = 18{,}38 \text{ J/K mol.}$$

El espín nuclear puede orientarse de dos formas; este da una entropía de $R \ln 2$ por núcleo o un total de $2R \ln 2$. Como la contribución a la entropía persiste a través de todos los cambios, no se toma como parte de la entropía residual, por lo que debe restarse de la entropía de mezclado calculada anteriormente. Esto proporciona para la entropía residual del hidrógeno a 0 K, $18{,}38 - 2R \ln 2 = 6{,}8$ J/K mol, que se encuentra en buena concordancia con el valor observado de 6,2 J/K mol.

29.12 EXPRESIONES GENERALES PARA LA FUNCION DE PARTICION

En general, las moléculas que componen un sistema poseerán energía en varias formas: en traslación, rotación, y vibración. En un gas diatómico, por ejemplo, hay tres grados de libertad traslacional, dos de libertad rotacional y uno de libertad vibracional. Si las energías de estos diversos grados de libertad son aditivas, la función de partición molecular se factoriza en un producto de las funciones de partición de los diferentes grados de libertad. Para una molécula diatómica, por ejemplo,

$$q = q_t q_r q_v q_e. \tag{29.72}$$

29.13 LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO A PARTIR DE LAS FUNCIONES DE PARTICION

Consideremos el equilibrio químico en un sistema de gases ideales:

$$0 = \sum_i \nu_i A_i(g).$$

La condición de equilibrio [Ec. (11.33)] es

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0.$$

Utilizando la ecuación (29.33) para μ_i y dividiendo cada término en la suma por $-kT$, obtenemos

$$\sum_i \nu_i \ln\left(\frac{q_i}{N_i}\right) = 0 \qquad \text{o bien} \qquad \sum_i \ln\left(\frac{q_i}{N_i}\right)^{\nu_i} = 0.$$

Pero la suma de logaritmos es el logaritmo de un producto, de forma que

$$\sum_i \ln\left(\frac{q_i}{N_i}\right)^{\nu_i} = \ln \prod_i \left(\frac{q_i}{N_i}\right)^{\nu_i} = 0 \qquad \text{o bien} \qquad \prod_i \left(\frac{q_i}{N_i}\right)^{\nu_i} = 1.$$

(Como el logaritmo del producto es cero, el producto debe ser igual a la unidad). Este resultado puede reestablecerse a partir de las concentraciones, $\tilde{N}_i = N_i/V$. Así, reemplazamos N_i por $N_i = \tilde{N}_i V = (\tilde{N}_i/\tilde{N}^\circ)\tilde{N}^\circ V$, en la que $\tilde{N}^\circ$ es una concentración estándar. Esto da

$$\prod_i \left(\frac{q_i}{(\tilde{N}_i/\tilde{N}^\circ)\tilde{N}^\circ V}\right)^{\nu_i} = \frac{\prod_i (q_i/\tilde{N}^\circ V)^{\nu_i}}{\prod_i (\tilde{N}_i/\tilde{N}^\circ)^{\nu_i}} = 1.$$

Entonces

$$\prod_i \left(\frac{\tilde{N}_i}{\tilde{N}^\circ}\right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{q_i}{\tilde{N}^\circ V}\right)^{\nu_i}. \tag{29.73}$$

El lado izquierdo de esta ecuación es la constante de equilibrio a partir de las concentraciones,

$$K_c = \prod_i \left(\frac{\tilde{N}_i}{\tilde{N}^\circ}\right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)^{\nu_i}. \tag{29.74}$$

Se obtiene la segunda igualdad de esta ecuación ya que $\tilde{N}_i/\tilde{N}^\circ = c_i/c^\circ$, si $\tilde{N}^\circ$ y c° se refieren a la misma concentración estándar pero la expresa en diferentes unidades. Esta K_c es la misma que la definida en la sección 11.11 si escogemos $c^\circ = 1$ mol/l. Combinando las ecuaciones (29.73) y (29.74), tenemos

$$K_c = \frac{1}{(\tilde{N}^\circ)^{\Delta\nu}} \prod_i \left(\frac{q_i}{V}\right)^{\nu_i}. \tag{29.75}$$

Esta ecuación nos dice que K_c es proporcional al cociente propio de las funciones de partición por unidad de volumen. Como siempre, hemos expresado a la constante de equilibrio como un producto de relaciones adimensionales.

Si el estado estándar de concentración es $c^\circ = 1$ mol/l, entonces el valor correspondiente de $\tilde{N}^\circ = c^\circ(1000\ \text{l/m}^3)N_A = 1000\ N_A\ \text{mol/m}^3$. La ecuación (29.75) se convierte en

$$K_c = \frac{1}{(1000\ N_A\ \text{mol/m}^3)^{\Delta\nu}} \prod_i \left(\frac{q_i}{V}\right)^{\nu_i}. \qquad \textbf{(29.75a)}$$

La ecuación (29.75) es un puente importante entre la mecánica cuántica y la química. Conociendo los niveles de energía de las moléculas, podemos calcular las funciones de partición moleculares. Entonces utilizamos la ecuación (29.75) para obtener la constante de equilibrio para la reacción química.

Para sistemas que impliquen sustancias distintas de gases ideales, la constante de equilibrio puede obtenerse en forma similar a partir de las funciones de partición.

■ **EJEMPLO 29.1** A partir del espectro del hidrógeno, encontramos que la energía de ionización del átomo de hidrógeno es $2{,}1782 \times 10^{-18}$ J. Calcúlese la constante de equilibrio para la reacción

$$\text{H(g)} \rightleftharpoons \text{H}^+\text{(g)} + \text{e}^-\text{(g)}$$

a 2000 K. El símbolo de término para el estado fundamental del átomo de hidrógeno es ${}^2S_{1/2}$. El electrón tiene un número cuántico de espín de $\frac{1}{2}$ y, por tanto, una degeneración de espín, $g_{\text{espín}} = 2(\frac{1}{2}) + 1 = 2$.

La expresión para la constante de equilibrio, como $\Delta\nu = 1$, es

$$K_c = \frac{1}{\tilde{N}^\circ} \frac{(q_{\text{H}^+}/V)(q_{\text{e}^-}/V)}{(q_{\text{H}}/V)}.$$

Suponemos que todas las especies son gases ideales. Entonces, las funciones de partición son $q_{\text{H}} = (q_t)_{\text{H}}(q_e)_{\text{H}}$; $q_{\text{H}^+} = (q_t)_{\text{H}^+}$; $q_{\text{e}^-} = (q_t)_{\text{e}^-}(q_e)_{\text{e}^-}$. Es conveniente agrupar las funciones traslacionales y las funciones electrónicas en la constante de equilibrio:

$$K_c = \frac{1}{\tilde{N}^\circ}\left[\frac{(q_t/V)_{\text{H}^+}(q_t/V)_{\text{e}^-}}{(q_t/V)_{\text{H}}}\right]\left[\frac{(q_e)_{\text{e}^-}}{(q_e)_{\text{H}}}\right] = \frac{1}{\tilde{N}^\circ} F_{\text{tras}} \times F_{\text{el}}.$$

Como $m_{\text{H}^+} \approx m_{\text{H}}$, se deduce de la ecuación (29.39) que $(q_t/V)_{\text{H}^+} = (q_t/V)_{\text{H}}$; entonces, la primera parte de K_c se reduce a

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tilde{N}^\circ} F_{\text{tras}} &= \frac{1}{\tilde{N}^\circ}\left(\frac{q_t}{V}\right)_{\text{e}^-} = \frac{1}{\tilde{N}^\circ}\left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} \\ &= \frac{1}{6{,}0220 \times 10^{26}\ \text{m}^{-3}}\left[\frac{2\pi(9{,}1095 \times 10^{-31}\ \text{kg})(1{,}3807 \times 10^{-23}\ \text{J/K})2000\text{K}}{(6{,}6262 \times 10^{-34}\ \text{J s})^2}\right]^{3/2} \\ &= 0{,}35863.\end{aligned}$$

Escogemos arbitrariamente los iones separados como el estado de energía cero; entonces, para el átomo de H, podemos escribir $\epsilon_{e1} = -2{,}1782 \times 10^{-18}$ J. Como para el átomo

de H, $g_{e1} = 2(\frac{1}{2}) + 1 = 2$, entonces para el electrón, $g_{\text{espin}} = 2$, las funciones de partición se convierten en

$$(q_e)_{\text{H}} = g_{e1}e^{-\epsilon_{e1}/kT} = 2e^{-\epsilon_{e1}/kT} \qquad \text{y} \qquad (q_e)_{e^-} = g_{\text{espin}} = 2.$$

Pero

$$\frac{\epsilon_{e1}}{kT} = \frac{-2{,}1782 \times 10^{-18}\ \text{J}}{(1{,}3807 \times 10^{-23}\ \text{J/K})(2000\ \text{K})} = -78{,}882.$$

Entonces encontramos para F_{e1},

$$F_{e1} = \frac{2}{2e^{-(-78.882)}} = e^{-78.882} = 5{,}5206 \times 10^{-35}.$$

Finalmente, obtenemos $K_c = 0{,}35863(5{,}5206 \times 10^{-35}) = 1{,}9798 \times 10^{-35}$.

■ **EJEMPLO 29.2** Utilizando los datos de la tabla 29.1, calcúlese la constante de equilibrio a 500 K para la reacción

$$\text{H(g)} + \text{I}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{HI(g)} + \text{I(g)}.$$

El estado electrónico fundamental para el átomo de hidrógeno es $^2S_{1/2}$; para el átomo de I es $^2P_{3/2}$. Para el I_2 y el HI en el estado fundamental, $g_e = 1$. Para las energías de los átomos separados, tenemos $D_0(\text{I}_2) = 2{,}4736 \times 10^{-19}$ J y $D_0(\text{HI}) = 4{,}8917 \times 10^{-19}$ J.

Las funciones de partición son

$$q_{\text{I}} = (q_t)_{\text{I}}(q_e)_{\text{I}}; \qquad q_{\text{H}} = (q_t)_{\text{H}}(q_e)_{\text{H}};$$
$$q_{\text{HI}} = (q_t)_{\text{HI}}(q_r)_{\text{HI}}(q_v)_{\text{HI}}(q_e)_{\text{HI}}; \qquad q_{\text{I}_2} = (q_t)_{\text{I}_2}(q_r)_{\text{I}_2}(q_v)_{\text{I}_2}(q_e)_{\text{I}_2}.$$

Entonces

$$K_c = \frac{(q_{\text{I}}/V)(q_{\text{HI}}/V)}{(q_{\text{H}}/V)(q_{\text{I}_2}/V)}.$$

Volvemos a agrupar las funciones traslacionales, las funciones rotacionales y las vibracionales y electrónicas en K_c

$$K_c = \left[\frac{(q_t/V)_{\text{I}}(q_t/V)_{\text{HI}}}{(q_t/V)_{\text{H}}(q_t/V)_{\text{I}_2}}\right]\left[\frac{(q_r)_{\text{HI}}}{(q_r)_{\text{I}_2}}\right]\left[\frac{(q_e)_{\text{I}}}{(q_e)_{\text{H}}}\right]\left[\frac{(q_v q_e)_{\text{HI}}}{(q_v q_e)_{\text{I}_2}}\right];$$
$$K_c = F_{\text{tras}} \times F_{\text{rot}} \times F_{\text{el}} \times F_{\text{vib-el}}.$$

Cada q_t difiere de las otras sólo en el valor de la masa [Ec. (29.39)]. Por tanto, las constantes y T se factorizan del cociente y tenemos

$$F_{\text{tras}} = \left(\frac{m_{\text{I}}m_{\text{HI}}}{m_{\text{H}}m_{\text{I}_2}}\right)^{3/2} = \left(\frac{m_{\text{HI}}}{2m_{\text{H}}}\right)^{3/2} = \left(\frac{127{,}9124}{2(1{,}0079)}\right)^{3/2} = 505{,}47.$$

Como $q_r = T/\sigma\theta_r$, de la tabla 29.1 obtenemos $\theta_r = 9{,}0$ K para HI y $\theta_r = 0{,}054$ K para I_2. También, $\sigma = 1$ para HI y $\sigma = 2$ para I_2. Entonces

$$F_{\text{rot}} = \frac{T/9{,}0\text{ K}}{T/2(0{,}054\text{ K})} = 0{,}012.$$

Para I, $q_e = g_e = 2(\frac{3}{2}) + 1 = 4$; para H, $q_e = g_e = 2(\frac{1}{2}) + 1 = 2$; entonces $F_{\text{el}} = \frac{4}{2} = 2$.

También, de la tabla 29.1, para HI tenemos $\theta_v = 3200$ K y para I_2, $\theta_v = 310$ K. Para HI e I_2, $g_e = 1$. Entonces, según la ecuación (29.67), tenemos

$$F_{\text{vib-el}} = \left[\frac{g_e e^{D_0/kT}}{1 - e^{-\theta/T}}\right]_{\text{HI}}\left[\frac{1 - e^{-\theta/T}}{g_e e^{D_0/kT}}\right]_{I_2}.$$

Para HI

$$\frac{D_0}{kT} = \frac{4{,}8917 \times 10^{-19}\text{ J}}{(1{,}3807 \times 10^{-23}\text{ J/K})(500\text{ K})} = 70{,}860.$$

Para I_2

$$\frac{D_0}{kT} = \frac{2{,}4736 \times 10^{-19}\text{ J}}{(1{,}3807 \times 10^{-23}\text{ J/K})(500\text{ K})} = 35{,}832.$$

Por consiguiente,

$$F_{\text{vib-el}} = \frac{1 \times e^{70.860}}{1 \times e^{35.832}}\frac{(1 - e^{-310/500})}{(1 - e^{-3200/500})} = 0{,}4621e^{35.028} = 7{,}5373 \times 10^{14}.$$

La expresión final para K_c es

$$K_c = 505{,}47(0{,}012)(2)(7{,}5373 \times 10^{14}) = 9{,}1 \times 10^{15}.$$

29.14 CONCLUSIONES

Hemos explorado algunos de los aspectos más sencillos de la termodinámica estadística, una herramienta teórica muy poderosa. Si pueden obtenerse los niveles de energía de las moléculas que componen el sistema resolviendo la ecuación de Schrödinger, puede calcularse la función de partición, con lo cual puede evaluarse cualquier propiedad termodinámica. Una de las grandes virtudes de la termodinámica estadística es su capacidad para descubrir leyes generales. Por ejemplo, hemos llegado a la conclusión de que todos los sólidos monoatómicos deben tener la misma capacidad calorífica a altas temperaturas. Las restricciones sobre estas leyes se hacen evidentes; por ejemplo, la capacidad calorífica de un sólido monoatómico a bajas temperaturas depende de lo que se haya supuesto acerca de las frecuencias en el sólido.

Aquí puede hacerse una serie de objeciones: las dificultades para resolver la ecuación de Schrödinger, las aproximaciones que hay que hacer en muchos pasos matemáticos, etc. Estas son objeciones legítimas, pero aquí nos hemos centrado en presentar el lado más teórico de la termodinámica estadística. Los valores reales de las energías pueden conocerse por experimentación. El análisis del espectro de una molécula nos proporcionará toda la información que necesitamos acerca de los niveles de energía. No

tenemos más que sustituir los valores experimentales de las energías en las exponenciales de la función de partición, sumamos todas las exponenciales y forzamos la evaluación de cualquier propiedad termodinámica que sea de interés. Esto es bastante laborioso, pero muy práctico. La parte más difícil es obtener y analizar los datos del espectro en función de los niveles de energía. Para obtener la capacidad calorífica del hidrógeno a 2000 K por un método calorimétrico, sería un trabajo tedioso; para estudiar el espectro y calcular la capacidad calorífica a partir de datos del espectro utilizando las funciones de partición es mucho más fácil y proporciona resultados mucho más exactos. En este aspecto, debe decirse que gran proporción de los datos termodinámicos tabulados se obtienen a partir de los datos de los espectros.

Caben aquí unas cuantas palabras finales sobre la entropía. Aun cuando consideramos que la energía de un sistema es la suma de las energías de las moléculas individuales, la entropía de un sistema no es la suma de las entropías de las moléculas individuales. La entropía se define en función de las configuraciones de un número muy grande de sistemas en un colectivo. La entropía de una molécula no tiene ningún significado real. Podemos dividir la entropía de un sistema entre el número de moléculas y hablar de una entropía por molécula, pero en el análisis final esto es una ficción. La entropía y la temperatura tienen significado sólo para la materia en general, que está compuesta de gran número de partículas individuales. Los sistemas que contienen sólo unas cuantas moléculas no necesitan seguir la segunda ley de la termodinámica. El número de moléculas debe ser muy grande antes de que las probabilidades se hacen realidad con una oportunidad despreciable de observar una desviación.

PREGUNTAS

29.1 ¿Por qué un sistema en contacto con una reserva térmica tiene varios valores posibles de su energía?

29.2 ¿Qué es un colectivo? ¿Qué tienen idéntico los miembros de un colectivo? ¿Cuáles pueden ser ejemplos de cosas que son *diferentes* entre los miembros de un colectivo?

29.3 Dibújese P_i contra E_i para temperaturas T baja, intermedia y alta.

29.4 Utilícese la respuesta de la pregunta 29.3 y la ecuación (29.19) para exponer cualitativamente la variación de la entropía con la temperatura.

29.5 ¿Cuál es la importancia de la función de partición de un sistema? ¿Qué simplificaciones tienen lugar si las moléculas de un sistema interactúan sólo débilmente?

29.6 Dibújese cualitativamente la capacidad calorífica de un gas ideal de moléculas diatómicas como una función de la temperatura. Indíquense las temperaturas características (en función de la frecuencia vibracional, el momento de inercia, etc.) donde empiezan a contribuir los diferentes grados de libertad.

29.7 Indíquense las características que tienden a favorecer a los productos en el equilibrio químico del ejemplo 29.2.

PROBLEMAS

29.1 Utilizando la función de partición, muéstrese que para un gas monoatómico, $U = \frac{3}{2}NkT$ y que $p = NkT/V$.

29.2 Utilizando la función de partición, establézcanse expresiones para S, A y G, para un gas monoatómico, en función de M, V y T. Calcúlense estas funciones para un mol de argón a 1 atm y 298,15 K, y a 1 atm y 1000 K.

29.3 Para N_2, calcúlense las contribuciones a las funciones termodinámicas U, H, S, A y G, de la traslación, rotación y vibración a 1 atm y 298,15 K. Utilícense los valores de θ_r y θ_v de la tabla 29.1. Compárense con los valores a 1000 K.

29.4 a) Utilizando la expresión completa para la función de partición vibracional [Ec. (29.42)], encuéntrese la expresión de C_v como una función de θ/T.

b) Usando la expresión de la ecuación (29.44), calcúlese $C_v(\infty)$, la capacidad calorífica a temperatura infinita.

c) Calcúlense los valores de $C_v/C_v(\infty)$ para $\theta/T = 0$; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0. Grafíquense estos valores en función de θ/T.

29.5 La vibración de flexión en el CO_2 tiene una frecuencia de $2{,}001 \times 10^{13}$ Hz.

a) Calcúlese la temperatura característica θ para esta vibración.

b) ¿Cuál es la contribución de esta vibración a la capacidad calorífica del CO_2 a 300 K?

c) Esta vibración es doblemente degenerada; esto es, la molécula de CO_2 tiene dos vibraciones de esta frecuencia. ¿Cómo afectó esto a la capacidad calorífica?

d) Las vibraciones de alargamiento tienen frecuencias mucho más altas. ¿Cuál es la contribución a la capacidad calorífica de esta frecuencia, el alargamiento asimétrico, a $7{,}0430 \times 10^{13}$ Hz, a 300 K?

29.6 Calcúlense las contribuciones de la traslación, rotación y vibración del CO_2 a las funciones termodinámicas U, H, S, A y G a 1 atm y 298,15 K. Los valores de θ_v son $\theta_1 = 3380{,}1$ K, $\theta_2 = 1997{,}5$ K, $\theta_3 = \theta_4 = 960{,}1$ K. La distancia CO en el CO_2 es 116,2 pm.

29.7 Calcúlense las poblaciones de los tres niveles rotacionales más bajos del *p*-hidrógeno a 10 K, 50 K y 100 K. Para H_2, $\theta_r = 85{,}4$ K.

29.8 Para el hidrógeno, $\theta_r = 85{,}4$. a) Calcúlese la entropía y la capacidad calorífica debida a la rotación para el *o*-H_2 a 100 K, 150 K y 200 K. b) Repítase el cálculo en a) para el *p*-H_2. c) Calcúlese la constante de equilibrio para *p*-$H_2 \rightleftharpoons$ *o*-H_2 a 100 K, 150 K y 200 K.

29.9 Considérese la reacción

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$$

a 25° C. Utilizando los datos de la tabla 29.1.

a) Calcúlese la función de partición rotacional para el Cl_2 y el HCl; supóngase $q_r = 1{,}9206$ para H_2.

b) Calcúlese la constante de equilibrio para la reacción.

29.10 Calcúlese la constante de equilibrio para la reacción

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

a 800 K, 1000 K y 1200 K. Para el CO_2, las temperaturas vibracionales son $\theta_1 = 3380{,}1$ K, $\theta_2 = 1997{,}5$ K, y $\theta_3 = \theta_4 = 960{,}1$ K; la distancia CO en el CO_2 es 116,1 pm; $D_0(CO_2) = 2{,}6534 \times 10^{-18}$ J. Para el H_2O las frecuencias vibracionales son 3650 cm^{-1}, 1590 cm^{-1} y 3760 cm^{-1}; los momentos de inercia son $I/10^{-47}$ kg $m^2 = 1{,}024$, 1,921 y 2,947; $D_0(H_2O) = 1{,}5239 \times 10^{-18}$ J. Para CO, $\theta_v = 3070$ K y $\theta_r = 2{,}77$ K; $D_0(CO) = 1{,}7798 \times 10^{-18}$ J. Para H_2, véase la tabla 29.1.

29.11 Con los datos de la tabla 29.1 del problema 29.10 y recordando que $g_{e1} = 3$ para O_2, calcúlense las constantes de equilibrio para las reacciones:

a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ a 600 K,

b) $2H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)$ a 2000 K,

c) $4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$ a 800 K,

d) $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$ a 900 K.

29.12 Calcúlese la constante de equilibrio a 1000 K para la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g).$$

Los datos se encuentran en la tabla 29.1. También, para O_2, $g_{e1} = 3$; para NO, $g_{e1} = g_{e2} = 2$; y $\epsilon_{e2} = \epsilon_{e1} + 2{,}46 \times 10^{-21}$ J.

29.13 Para cualquier gas ideal, $\mu = -kT \ln(q/N)$. ¿Cómo afectan al valor del potencial químico la existencia de los grados de libertad rotacional y vibracional junto con los grados de libertad traslacional?

29.14 Los potenciales químicos de un gas ideal monoatómico y de un sólido monoatómico están dados por

$$\mu_{\text{gas}} = -kT \ln(q_t/N)$$
$$\mu_{\text{sólido}} = -kT \ln(q_v^3 e^{-W/NkT}),$$

suponiendo que las frecuencias en el sólido son todas las mismas.

a) Determínese una expresión para la presión de vapor de equilibrio de un sólido monoatómico. Utilícese el valor a alta temperatura para q_v; $q_v = (T/\theta)\exp(-\theta/2T)$.

b) Diferenciando y comparando con la ecuación de Gibbs-Helmholtz, calcúlese el valor de la entalpía de vaporización.

c) Siendo todo lo demás igual (!), ¿qué cristal tendrá la mayor presión de vapor a la temperatura específica: un cristal de una sustancia monoatómica o un cristal de una sustancia diatómica? Supóngase que las moléculas diatómicas no rotan en el sólido.

30

Propiedades de transporte

30.1 OBSERVACIONES INTRODUCTORIAS

Llegados a este punto, volveremos a fijarnos en los cambios de las propiedades de un sistema con el tiempo. La termodinámica describe el cambio de las propiedades de un sistema en un cambio de estado, pero no proporciona ninguna información acerca del tiempo requerido para efectuar el cambio. En la práctica, el intervalo de tiempo requerido para cualquier cambio determinado de estado es de suma importancia. No sirve de mucho consuelo saber que cierta reacción puede producirse naturalmente si se requiere que transcurran millones de años para la transformación. El hidrógeno y oxígeno por sí solos no forman agua en un intervalo de tiempo práctico. Si se añade un vestigio de platino al recipiente, la conversión en agua se completa en unos microsegundos.

Gran parte de la importancia de la termodinámica radica en el hecho de que las predicciones termodinámicas no dependen de la forma detallada en que un sistema sufre la transformación de un estado inicial a un estado final. El intervalo de tiempo requerido para la transformación depende mucho de estos detalles. Existe cierta diferencia de energía de Gibbs entre el estado inicial, $H_2 + \frac{1}{2}O_2$, y el estado final, H_2O. La diferencia de energía de Gibbs no tiene nada que ver con la presencia o ausencia de un poco de platino cuya presencia sólo cambia el intervalo de tiempo requerido en un factor enorme. El análisis de las velocidades de las transformaciones requiere en cada caso la postulación de un modelo de la estructura del sistema, mientras que la termodinámica no requiere modelo alguno. Probando la velocidad predicha por determinado modelo con los datos experimentales, podemos juzgar la idoneidad del modelo.

Observamos primero las leyes puramente empíricas que gobiernan las velocidades de los distintos procesos. Después, aplicando el conocimiento de la termodinámica y (sobre todo) de la estructura, intentamos interpretar estas leyes en función de la constitución del sistema y de las propiedades fundamentales de los átomos y las moléculas que lo forman.

30.2 PROPIEDADES DE TRANSPORTE

Hay un grupo de procesos especialmente sencillos, los procesos de transporte, en los cuales alguna cantidad física como la masa, la energía, el momento lineal o la carga eléctrica, son transportadas de una región a otra del sistema. Consideremos una varilla

metálica que une dos reservas de calor a diferentes temperaturas. El calor fluye por la varilla desde el recipiente de alta temperatura hacia el de baja temperatura. El flujo de calor es la manifestación del transporte de energía por la varilla. El flujo de energía puede medirse fácilmente. Otro ejemplo es el transporte de carga eléctrica por un conductor entre cuyos extremos se ha establecido una diferencia de potencial. Cuando un fluido circula por un tubo como consecuencia de la diferencia de presión entre los extremos del mismo, se transporta masa. Cuando en una mezcla se presenta un gradiente de concentración, el transporte de masa se denomina difusión. La resistencia que oponen los fluidos a fluir, viscosidad, es producto del transporte del momento en dirección perpendicular a la dirección del flujo.

En todos los casos, el *flujo*, la cantidad de la cantidad física transportada a través de una unidad de superficie perpendicular a la dirección de flujo por unidad de tiempo, es proporcional al gradiente negativo de alguna otra propiedad física como la temperatura, la presión o potencial eléctrico. Eligiendo como dirección de flujo el eje z, la ley general del transporte es

$$J_z = L\left(-\frac{\partial Y}{\partial z}\right), \tag{30.1}$$

donde J_z es el flujo, la cantidad transportada por metro cuadrado por segundo, L es la constante de proporcionalidad, y $(-\partial Y/\partial z)$ es el gradiente negativo de Y en la dirección del flujo; Y puede ser temperatura, potencial eléctrico, presión, etc.; L se conoce como coeficiente fenomenológico. Como el flujo se presenta en una dirección particular, es una cantidad vectorial; la ecuación (30.1) describe la componente z de tal vector. No necesitaremos utilizar las ecuaciones tridimensionales más generales. Las ecuaciones individuales para los ejemplos mencionados anteriormente, cuando el flujo es en la dirección z, son:

$$\text{Flujo de calor:} \quad J_z = -\kappa_T \frac{\partial T}{\partial z} \quad \text{(ley de Fourier);} \tag{30.2}$$

$$\text{Corriente eléctrica:} \quad J_z = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad \text{(ley de Ohm);} \tag{30.3}$$

$$\text{Flujo de fluidos:} \quad J_z = -C \frac{\partial p}{\partial z} \quad \text{(ley de Poiseuille);} \tag{30.4}$$

$$\text{Difusión:} \quad J_z = -D \frac{\partial \tilde{N}}{\partial z} \quad \text{(ley de Fick).} \tag{30.5}$$

En estas ecuaciones, κ_T es el coeficiente de conductividad térmica, κ es la conductividad eléctrica, C es el coeficiente de fricción relativo a la viscosidad y D es el coeficiente de difusión.

Consideremos el flujo de calor de un extremo de una barra metálica al otro. Si el extremo caliente está a $z = 0$ y el frío a Z, entonces en el estado estacionario, la temperatura como una función de z aparece, entonces, como se muestra en la figura 30.1. El valor de $\partial T/\partial z$ es negativo, por lo que $(-\partial T/\partial z)$ es positivo. El flujo de calor se produce en la dirección positiva (del extremo caliente al frío). Si definimos

$$(X_T)_z = -\frac{\partial T}{\partial z}, \tag{30.6}$$

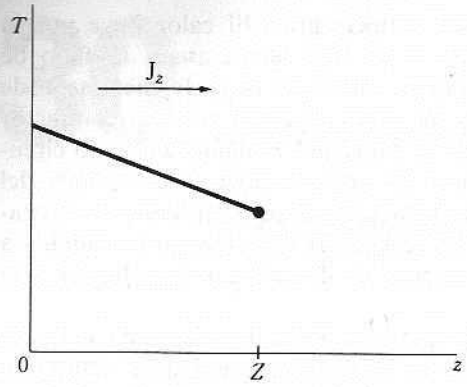


Fig. 30.1 La temperatura como una función de z.

como la «fuerza» que conduce el flujo de calor, podemos escribir la ecuación (30.2) como

$$J_z = \kappa_T(X_T)_z \qquad \text{(Ley de Fourier)} \tag{30.7}$$

y podemos decir que el flujo tiene el mismo signo que la fuerza. Según esto, cualquiera de las leyes de transporte [Ecs. (30.2) a (30.5)] pueden escribirse en la forma general

$$J = LX, \tag{30.8}$$

que significa que el flujo de cualquier cantidad es proporcional a la fuerza que conduce el flujo. Esta proporcionalidad entre el flujo y la fuerza se denomina ley lineal. La fuerza siempre es el gradiente negativo de una cantidad intensiva.

Estas leyes están bien establecidas por la experimentación. Se propusieron inicialmente como leyes empíricas, generalizaciones de la experimentación. Nuestro objetivo es ahora dar a estas leyes una interpretación en función de la estructura de la sustancia.

30.3 ECUACION GENERAL DE TRANSPORTE

Cuando una magnitud física cualquiera se transporta, la cantidad transportada por unidad de área en una unidad de tiempo es el número de moléculas que atraviesan la unidad de área en la unidad de tiempo multiplicado por la cantidad física transportada por cada molécula. Para cualquier transporte

$$j = N'q, \tag{30.9}$$

donde j es el flujo por m^2 seg, N' es el número de portadores que atraviesan un metro cuadrado en un segundo y q es la magnitud física poseída por cada portador. Calculando N' y q, obtenemos el valor de j. Comencemos con N'.

¿Cuántas moléculas atraviesan la base, 1 m^2, del paralelepípedo de la figura 30.2 por unidad de tiempo? Si todas las moléculas se movieran hacia abajo con una velocidad promedio $\langle c \rangle$, cada una avanzaría una distancia $\langle c \rangle\, dt$ en el intervalo de tiempo dt. Por consiguiente, todas las moléculas contenidas en el paralelepípedo de altura $\langle c \rangle\, dt$ atravesarán la base en el intervalo dt. El volumen del paralelepípedo es $\langle c \rangle\, dt\, m^3$; si $\tilde{N}$ es el número de moléculas por metro cúbico, el número de ellas que atraviesa la base en dt es $\tilde{N}\langle c \rangle\, dt$. El número de moléculas que atraviesa un área de 1 m^2 es

$$n' = \tilde{N}\langle c \rangle. \tag{30.10}$$

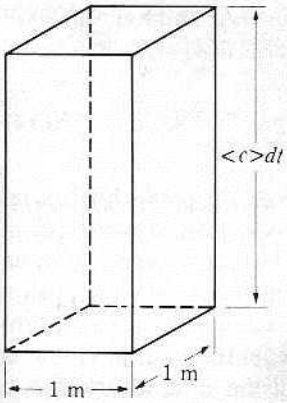


Figura 30.2

La expresión para el flujo [Ec. (30.9)] resulta

$$j = \tilde{N}\langle c\rangle q, \tag{30.11}$$

que es aplicable a cualquier proceso de transporte; el flujo es igual al producto del número de portadores por unidad de volumen, la velocidad promedio en la dirección del flujo y la cantidad física transportada por cada uno.

Si no se mueve más que una fracción α de moléculas hacia abajo, entonces la expresión en el lado derecho de la ecuación (30.11) debe multiplicarse por esa fracción

$$j = \alpha\tilde{N}\langle c\rangle q. \tag{30.11a}$$

30.4 CONDUCTIVIDAD TERMICA EN UN GAS

Supóngase que dos grandes placas metálicas paralelas al plano xy a temperaturas T_1 y T_2, están separadas por una distancia Z; la placa más caliente (T_2) está encima. Al cabo de un tiempo se establecerá un estado estacionario en el que existe un flujo de calor hacia abajo a velocidad constante. El flujo de calor se debe a que las moléculas de los niveles superiores tienen una energía térmica mayor que las de los inferiores; las moléculas que se mueven hacia abajo portan más energía que las que se mueven hacia arriba.

Para calcular el flujo neto de energía por unidad de tiempo a través de 1 m^2 paralelo al plano xy, imaginamos un gran número de capas horizontales en el gas; cada capa sucesiva está a una temperatura ligeramente superior que la de abajo. La variación de la temperatura con la altura es

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{T_2 - T_1}{Z - 0}, \tag{30.12}$$

si la placa inferior está en una posición $z = 0$, la superior está a $z = Z$. El gradiente, $\partial T/\partial z$, es constante, por lo que a cualquier altura z la temperatura es

$$T = T_1 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)z. \tag{30.13}$$

Si es un gas monoatómico para el cual la energía térmica promedio $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2}kT$, entonces la energía promedio de las moléculas a la altura z es

$$\langle \epsilon \rangle = \tfrac{3}{2}kT = \tfrac{3}{2}k\left[T_1 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)z\right]. \tag{30.14}$$

Para calcular el flujo de calor, consideremos un área de 1 m^2 en un plano horizontal a la altura z (Fig. 30.3). La energía transportada por una molécula cuando atraviesa el plano depende de la temperatura de la capa del gas en la cual la molécula tuvo la última oportunidad de ajustar su energía. Este último ajuste ocurrió durante la última colisión con otra molécula. Supongamos que, en promedio, las moléculas recorrieron una distancia λ desde su última colisión. Si la superficie de interés se encuentra a una altura z, las moléculas que se mueven hacia abajo tuvieron su última colisión a la altura $z + \lambda$, mientras que las que se dirigen hacia arriba la tuvieron a la altura $z - \lambda$ (Fig. 30.3). Las moléculas portan una energía que corresponde a la altura donde se produjo la última colisión. Según las ecuaciones (30.11) y (30.14), el flujo de energía hacia abajo es

$$\epsilon\downarrow = \tfrac{1}{6}(\tilde{N}\langle c \rangle)_{z+\lambda}\tfrac{3}{2}k\left[T_1 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)(z + \lambda)\right],$$

mientras que el flujo hacia arriba está dado por

$$\epsilon\uparrow = \tfrac{1}{6}(\tilde{N}\langle c \rangle)_{z-\lambda}\tfrac{3}{2}k\left[T_1 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)(z - \lambda)\right].$$

El factor $\frac{1}{6}$ se debe a que, en promedio, sólo $\frac{1}{6}$ de las moléculas se mueven hacia arriba y $\frac{1}{6}$ hacia abajo. El flujo neto hacia arriba lo denotaremos por J_ϵ y es

$$J_\epsilon = \epsilon\uparrow - \epsilon\downarrow. \tag{30.15}$$

Antes de escribir detalladamente la ecuación, debemos observar que si el gas no tiene un movimiento neto a través de la superficie, entonces el número de moléculas que se dirigen hacia arriba por unidad de tiempo debe ser igual al número de moléculas cuyo movimiento es hacia abajo, de manera que,

$$\tfrac{1}{6}(\tilde{N}\langle c \rangle)_{z+\lambda} = \tfrac{1}{6}(\tilde{N}\langle c \rangle)_{z-\lambda}, \tag{30.16}$$

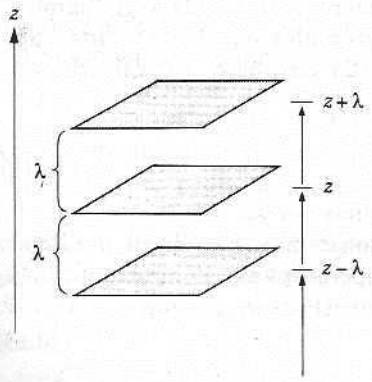


Figura 30.3

lo cual significa que $\tilde{N}\langle c\rangle$ tiene el mismo valor para cualquier altura†. Introduciendo en la ecuación (30.15) las expresiones para $\epsilon\uparrow$ y $\epsilon\downarrow$, y usando la ecuación (30.16), obtenemos

$$J_\epsilon = \tfrac{1}{6}\tilde{N}\langle c\rangle\tfrac{3}{2}k\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)[z - \lambda - (z + \lambda)] = -\tfrac{1}{2}\tilde{N}\langle c\rangle k\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right).$$

Comparando este resultado con la ley empírica [Ec. (30.2)] para la conductividad térmica, $J_\epsilon = -\kappa_T(\partial T/\partial z)$, obtenemos

$$\kappa_T = \tfrac{1}{2}\tilde{N}\langle c\rangle k\lambda = \frac{1}{3}\left(\frac{\tilde{N}}{N_A}\right)\bar{C}_v\langle c\rangle\lambda, \tag{30.17}$$

donde $\bar{C}_v = \frac{3}{2}kN_A$. El factor $(\tilde{N}/N_A)$ es la concentración en moles por metro cúbico. Por la ecuación (4.58), la velocidad promedio es

$$\langle c\rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \tag{30.18}$$

Por tanto, es posible calcular κ_T, el coeficiente de conductividad térmica, si podemos calcular λ, la distancia media recorrida por una molécula desde su última colisión. O, de otra manera, podemos calcular el valor de λ si se midió el valor de κ_T.

Desgraciadamente, en la deducción anterior hay varios aspectos criticables. Tanto $\langle c\rangle$ como $\tilde{N}$ contienen la temperatura T; sin embargo, la temperatura es diferente en posiciones diferentes. Como la ley simple de la conducción calorífica es correcta sólo si $T_2 - T_1$ es pequeño comparado con *cualquiera de las dos temperaturas*, es suficiente utilizar la temperatura promedio para calcular $\tilde{N}$ y $\langle c\rangle$. Una objección más seria es que usamos cantidades como $\tilde{N}$ y $\langle c\rangle$ obtenidas a partir de la función de distribución de equilibrio y luego las aplicamos a una situación de no equilibrio. La razón estriba en que, si se utiliza una distribución de no equilibrio, la complicación matemática es enorme. Afortunadamente, el resultado de un tratamiento más exacto no es tan diferente; sólo varía el valor numérico de la constante de la ecuación (30.17) en $\frac{1}{3}$ si suponemos la ausencia de fuerzas de atracción. Por último, la distancia λ se introdujo de una forma un poco arbitraria. Para entender la ecuación (30.17) debemos tener una idea más definida de λ.

30.5 COLISIONES EN UN GAS; TRAYECTORIA LIBRE MEDIA

Por definición, la *trayectoria libre media* λ de una molécula es la distancia promedio recorrida entre dos colisiones. En un segundo, una molécula viaja ($\langle c\rangle \times 1$ s) metros y participa en Z_1 colisiones. Dividiendo la distancia recorrida entre el número de colisiones, obtenemos la distancia recorrida entre colisiones:

$$\lambda = \frac{\langle c\rangle}{Z_1}. \tag{30.19}$$

Para calcular λ, calculamos Z_1.

Sea σ el diámetro de una molécula y consideremos un cilindro (Fig. 30.4) de radio σ y altura $\langle c\rangle$. En un segundo, la molécula viaja una distancia $\langle c\rangle$, y recorre todo el cilindro; colisiona con todas las moléculas del interior del cilindro. (Debido a las colisiones, la

† Esto no es del todo correcto, pero la deducción se complica considerablemente sin esta suposición.

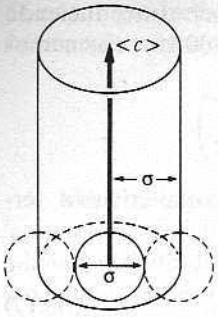


Fig. 30.4 Volumen recorrido por una molécula en 1 s.

molécula sigue una trayectoria en zig-zag; esto no importa ya que el volumen recorrido es el mismo.) El número de moléculas dentro del cilindro es $\pi\sigma^2\langle c\rangle\tilde{N}$; este es el número de colisiones en que participa una molécula en un segundo. La fórmula $Z_1 = \pi\sigma^2\langle c\rangle\tilde{N}$ debe multiplicarse por el factor $\sqrt{2}$ para explicar el hecho de que es la velocidad promedio a lo largo de la línea de dos moléculas lo que interesa, y no la velocidad promedio de una molécula. Consideremos dos moléculas cuyas velocidades y orientaciones son las indicadas en la figura 30.5. Para moléculas que se mueven en la misma dirección, con la misma velocidad, la velocidad relativa de aproximación es cero. En el segundo caso, cuando se aproximan entre sí, la velocidad relativa de aproximación es $2\langle c\rangle$. Si se aproximan a 90°, la velocidad relativa de aproximación es la suma de las componentes de la velocidad a lo largo de la línea que une los centros; esto es, $\frac{1}{2}\sqrt{2}\langle c\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{2}\langle c\rangle = \sqrt{2}\langle c\rangle$. La tercera situación representa la situación promedio; por consiguiente, escribimos con más exactitud

$$Z_1 = \sqrt{2}\pi\sigma^2\langle c\rangle\tilde{N}. \tag{30.20}$$

Combinando las ecuaciones (30.19) y (30.20), la trayectoria libre media es

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2\tilde{N}}. \tag{30.21}$$

La trayectoria libre media depende de $1/\tilde{N}$ y es proporcional a $1/p$ por la ley del gas ideal $1/\tilde{N} = RT/N_A p$. Cuanto más baja sea la presión, menos colisiones habrá por unidad de tiempo y mayor será la trayectoria libre media.

Como hay $\tilde{N}$ moléculas/m^3 y cada una participa en Z_1 colisiones/segundo, el número total de colisiones por metro cúbico en una mezcla es

$$Z_{11} = \tfrac{1}{2}Z_1\tilde{N} = \tfrac{1}{2}\sqrt{2}\pi\sigma^2\langle c\rangle\tilde{N}^2. \tag{30.22}$$

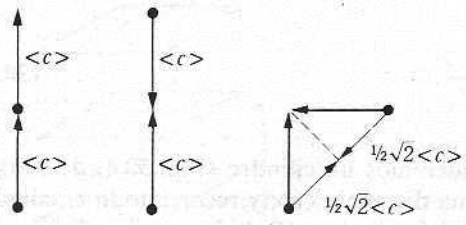


Fig. 30.5 Velocidad relativa c_{rel} a lo largo de la línea de centros.

Se introduce el factor $\frac{1}{2}$ porque una multiplicación simple de Z_1 por $\tilde{N}$ implicaría contar dos veces cada colisión. Sin demostración, el número de colisiones en un metro cúbico por segundo entre moléculas distintas en una mezcla es

$$Z_{12} = \pi\sigma_{12}^2\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}\tilde{N}_1\tilde{N}_2, \tag{30.23}$$

donde $\tilde{N}_1$ y $\tilde{N}_2$ son el número de moléculas por metro cúbico de las clases 1 y 2, σ_{12} es el promedio de los diámetros de las dos clases de moléculas y μ es la masa reducida, $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$. Estos valores del número de colisiones serán útiles para el cálculo de velocidades de reacciones químicas. Una reacción química puede ocurrir entre dos moléculas sólo cuando éstas colisionen.

■ **EJEMPLO 30.1** Estímese el número de colisiones en las que participará una molécula en un gas a 1 atm de presión y 25° C. A 1 atm = 10^5 Pa y 25°C,

$$\tilde{N} = \frac{pN_A}{RT} = \frac{10^5 \text{ Pa } (6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(8{,}3 \text{ J/K mol})(298 \text{ K})} \approx 2{,}5 \times 10^{25}/\text{m}^3,$$

También tenemos $\sigma \approx 3 \times 10^{-10}$ m; $\langle c \rangle \approx 400$ m/s. Por tanto,

$$Z_1 = \sqrt{2}\pi\sigma^2\langle c\rangle\tilde{N} = 1{,}41(3{,}14)(3 \times 10^{-10} \text{ m})^2(400 \text{ m/s})(2{,}5 \times 10^{25}/\text{m}^3) \approx 4 \times 10^9/\text{s}.$$

La molécula participa en 4 mil millones de colisiones por segundo.

■ **EJEMPLO 30.2** Estímese el valor de λ en un gas a 1 atm y 25° C. Del ejemplo 30.1, $\tilde{N} = 2{,}5 \times 10^{25}/\text{m}^3$; $\sigma \approx 3 \times 10^{-10}$ m. Entonces

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2\tilde{N}} = \frac{1}{(1{,}41)(3{,}14)(3 \times 10^{-10} \text{ m})^2(2{,}5 \times 10^{25}/\text{m}^3)} \approx 10^{-7} \text{ m} = 0{,}1 \ \mu\text{m}.$$

30.6 EXPRESION FINAL DE LA CONDUCTIVIDAD TERMICA

Teniendo la expresión para la trayectoria libre media λ, escribimos la fórmula para el coeficiente de conductividad térmica combinando las ecuaciones (30.21) y (30.17):

$$\kappa_T = \frac{\langle c\rangle\bar{C}_v}{3\sqrt{2}\pi N_A\sigma^2}. \tag{30.24}$$

Esta ecuación establece la importante conclusión de que la conductividad térmica no depende de la presión. Esta independencia es el resultado de dos efectos que se compensan. Según la ecuación (30.17), κ_T es proporcional a $\tilde{N}$ y a λ; pero λ es inversamente proporcional a $\tilde{N}$, de manera que el producto $\tilde{N}\lambda$ es independiente de la presión. A presiones más bajas, son menos las moléculas que atraviesan la superficie en un segundo, pero recorren un camino más largo (λ es mayor a p baja) y portan un exceso de energía proporcionalmente mayor. Los experimentos confirman que κ_T es independiente de la presión.

Si $\bar{C}_v$ es independiente de la temperatura, entonces los elementos de la derecha en la ecuación (30.24) son constantes, excepto $\langle c\rangle$ que es proporcional a $T^{1/2}$. Por consiguiente, κ_T aumentará como $T^{1/2}$. Esto se confirma experimentalmente.

En el desarrollo de esta expresión para κ_T, hemos supuesto que la presión es alta suficiente como para que λ sea mucho más pequeña que la distancia que separa las dos placas. A presiones muy bajas, a las que λ es mucho mayor que la distancia entre las placas, la molécula rebota entre ellas y raramente colisiona con otra molécula del gas. En este caso, la trayectoria libre media no participa en el cálculo y el valor de κ_T depende de la separación de las placas. A estas presiones bajas, la conductividad térmica es proporcional a la presión, ya que debe ser proporcional a $\tilde{N}$, y λ no aparece en la fórmula para compensar la dependencia de la presión de $\tilde{N}$.

30.7 VISCOSIDAD

La fórmula para el coeficiente de viscosidad de un gas puede deducirse de forma análoga. Imaginemos dos grandes placas planas paralelas, la una en el plano xy y la otra a una distancia Z sobre el plano xy. Mantengamos la placa inferior estacionaria y empujemos la superior en la dirección $+x$ con velocidad U. La viscosidad del gas opone resistencia al movimiento de la placa. Para mantener la placa en movimiento uniforme debe aplicarse una fuerza que contrarreste esta resistencia. De otra manera, si la placa superior se mueve con velocidad U, la fuerza de la viscosidad tenderá a poner la placa inferior en movimiento. Hay que aplicar una fuerza para mantenerla en reposo.

Supongamos de nuevo que el gas entre las placas está constituido por capas horizontales. La capa que sigue a la inferior está inmóvil; a medida que se va ascendiendo, cada capa sucesiva tiene una componente de la velocidad en la dirección x ligeramente mayor; la última capa, a la altura Z tiene velocidad U. En un flujo de este tipo, flujo *laminar*, existe una gradación de la velocidad al pasar de una capa a la siguiente. La capa a la altura z tiene una velocidad en la dirección x, dada por u_z:

$$u_z = \frac{\partial u}{\partial z} z. \tag{30.25}$$

A $z = Z$, $u = U$, de manera que

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{U}{Z}. \tag{30.26}$$

Si observamos una capa que está a la altura z, vemos que de las capas vecinas a ésta pasan moléculas. Las moléculas de las capas superiores aportarán a esta capa un momento lineal x extra, mientras que las procedentes de las inferiores son deficientes en momento lineal x; por consiguiente, a través de la capa hay un flujo neto en momento lineal x hacia abajo. Calcularemos la velocidad de este flujo a través de un metro cuadrado de la capa a la altura z (Fig. 30.6).

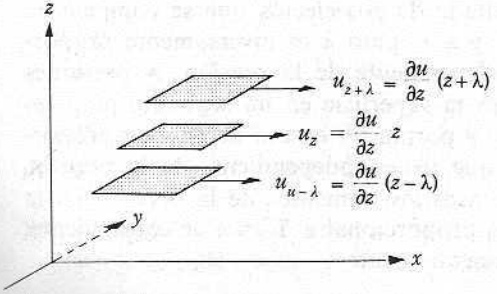


Fig. 30.6 Velocidad de las capas en un gas fluyente.

El número de moléculas que pasa hacia abajo a través de un metro cuadrado por segundo es, según la ecuación (30.10), $\frac{1}{6}\tilde{N}\langle c\rangle$, y otras tantas pasan hacia arriba. Las moléculas que pasan hacia abajo a través de la capa a la altura z portan un momento lineal x correspondiente a la capa donde efectuaron su última colisión, la capa a la altura $z + \lambda$. Este momento lineal x es

$$mu_{z+\lambda} = m\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)(z + \lambda).$$

Por tanto, la cantidad de momento lineal que desciende a través de un metro cuadrado en un segundo es

$$(mu)\downarrow = \tfrac{1}{6}\tilde{N}\langle c\rangle m\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)(z + \lambda).$$

Análogamente, el momento lineal ascendente es

$$(mu)\uparrow = \tfrac{1}{6}\tilde{N}\langle c\rangle m\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)(z - \lambda),$$

dado que las moléculas que ascienden ajustaron su momento lineal en la capa $z - \lambda$. El flujo neto de momento lineal x hacia abajo será

$$(mu)\downarrow - (mu)\uparrow = \tfrac{1}{3}\tilde{N}\langle c\rangle m\lambda\frac{\partial u}{\partial z}.$$

Como esta cantidad es independiente de z, debe ser igual al momento lineal x neto transferido en un segundo sobre un metro cuadrado de la placa inferior. Como el momento lineal transferido por unidad de tiempo es la fuerza, la fuerza que actúa en la dirección x sobre un metro cuadrado de la placa inferior es

$$f_x = \tfrac{1}{3}\tilde{N}\langle c\rangle m\lambda\frac{\partial u}{\partial z}. \tag{30.27}$$

Para mantener esta placa estacionaria, debe aplicarse una fuerza igual y opuesta, f_{-x}, de manera que $f_x + f_{-x} = 0$. El coeficiente de viscosidad está definido por

$$f_{-x} = -\eta\frac{\partial u}{\partial z}. \tag{30.28}$$

El coeficiente de viscosidad es la fuerza que debe aplicarse para mantener estacionaria la placa inferior cuando el gradiente de velocidad $\partial u/\partial z$ es la unidad y la placa tiene un área unitaria. Comparando las ecuaciones (30.27) y (30.28), vemos que

$$\eta = \tfrac{1}{3}\tilde{N}\langle c\rangle m\lambda. \tag{30.29}$$

Si la densidad del gas es ρ, entonces $\rho = \tilde{N}m$, y

$$\eta = \tfrac{1}{3}\rho\langle c\rangle\lambda. \tag{30.30}$$

Nuevamente, el factor $\frac{1}{3}$ no es del todo correcto, pues el flujo de gas produce una situación de no equilibrio. Para esferas elásticas, el factor debería ser $\frac{1}{2}$. La unidad del coefi-

ciente de viscosidad es 1 newton por segundo por metro cuadrado ($N\,s\,m^{-2}$) = 1 pascal segundo (Pa s) = 1 $kg\,m^{-1}\,s^{-1}$. (La unidad en cgs es 1 poise = 1 $g\,cm^{-1}\,s^{-1} = 10^{-1}$ kg $m^{-1}\,s^{-1}$.)

El coeficiente de viscosidad depende del producto $\tilde{N}\lambda$ y, por tanto, es independiente de la presión [Ec. (30.29)]. Este resultado un tanto sorprendente, junto con el resultado similar para la conductividad térmica, fue uno de los grandes triunfos iniciales de la teoría cinética de los gases. Parece lógico pensar que la viscosidad de un gas, que es una medida de su resistencia a fluir, debería ser mayor a presiones altas que a bajas. La predicción contraria de la teoría cinética y la posterior confirmación experimental dio un gran ímpetu al desarrollo de la teoría.

Una comparación de las ecuaciones (30.29) y (30.17) muestra que como $M = N_A m$,

$$\frac{\kappa_T}{\eta} = \frac{\bar{C}_v}{M}. \tag{30.31}$$

Esta relación es la capacidad calorífica por unidad de masa. Una teoría más exacta, además de la experimentación, muestran que para gases monoatómicos

$$\frac{\kappa_T}{\eta} = 2{,}5\,\frac{\bar{C}_v}{M}, \tag{30.32}$$

es más aproximadamente correcta.

30.8 DIAMETROS MOLECULARES

Usando $\langle c \rangle = \sqrt{8kT/\pi m}$ y λ de la ecuación (30.21) en la ecuación (30.29), obtenemos

$$\eta = \frac{2\sqrt{mkT}}{3\pi^{3/2}\sigma^2} = \frac{2\sqrt{MRT}}{3\pi^{3/2}N_A\sigma^2}, \tag{30.33}$$

que expresa η en función de M, T y la cantidad $N_A\sigma^2$. Si conocemos N_A, puede calcularse el valor de los diámetros moleculares a partir de los valores medidos de η.

Alternativamente, si disponemos de otra expresión que implique a N_A y σ, podrán determinarse sus valores. En la sección 26.8 se relacionaron N_A y σ con la constante b de van der Waals. Por la ecuación (26.40), tenemos

$$b = \tfrac{2}{3}\pi N_A\,\sigma^3. \tag{30.34}$$

Eliminando N_A entre las ecuaciones (30.33) y (30.34), y resolviendo para σ, tenemos

$$\sigma = \tfrac{9}{4}\eta b\sqrt{\frac{\pi}{MRT}}. \tag{30.35}$$

Usando este resultado en la ecuación (30.33), obtenemos

$$N_A = \left(\frac{32}{243\pi b^2}\right)\left(\frac{MRT}{\pi\eta^2}\right)^{3/2}. \tag{30.36}$$

Las primeras estimaciones concretas de N_A y σ se obtuvieron a partir de las ecuaciones (30.35)

Tabla 30.1

Gas	t/°C	η/μPa s	σ/pm
NH_3	20	9,82	361
CO_2	20	14,80	373
Ar	20	22,17	297
C_2H_4	20	10,08	404
CH_4	20	10,87	338

y (30.36). La tabla 30.1 es una relación de valores de σ calculados a partir de η y del valor actual de N_A aceptado utilizando la ecuación (30.33).

■ **EJEMPLO 30.3** Si el coeficiente de viscosidad del CO_2 es 14,82 μPa s a 20 °C, ¿cuál es el diámetro molecular? Por la ecuación (30.33), tenemos

$$\sigma^2 = \frac{2\sqrt{MRT}}{3\pi^{3/2}N_A\eta} = \frac{2[(0{,}04401\ \text{kg/mol})(8{,}314\ \text{J/K mol})(293{,}15\ \text{K})]^{1/2}}{3(3{,}1416)^{3/2}(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol})(14{,}80 \times 10^{-6}\ \text{Pa s})}$$

$$= 13{,}91 \times 10^{-20}\ \text{m}^2;$$

$$\sigma = 3{,}730 \times 10^{-10}\ \text{m} = 373{,}0\ \text{pm}.$$

30.9 DIFUSION

Si en una mezcla de dos gases la concentración no es uniforme, los gases se difunden uno en el otro hasta que la composición es uniforme. La deducción del coeficiente de difusión para una situación tal es larga y algo complicada, pues cada gas tiene un valor diferente para $\langle c\rangle$ y λ. Para simplificar, trataremos el caso de un gas individual, de modo que hay un sólo valor de $\langle c\rangle$ y λ. El resultado que se obtiene es casi correcto para la difusión de un isótopo en otro. Para definir el problema, supongamos que algunas moléculas del gas están pintadas de rojo; el gas está confinado en un tubo vertical y el número $\tilde{N}_r$ de moléculas rojas por metro cúbico es mayor en un extremo que en el otro; el número $\tilde{N}$ de moléculas no pintadas por metro cúbico también debe variar de un extremo al otro si la presión en el tubo ha de ser uniforme. Para cada especie escribimos el número por m^3 a la altura z:

$$\tilde{N} = \tilde{N}_0 + \frac{\partial \tilde{N}}{\partial z} z, \qquad \tilde{N}_r = \tilde{N}_{r0} + \frac{\partial \tilde{N}_r}{\partial z} z,$$

donde $\tilde{N}_0$ y $\tilde{N}_{r0}$ son los números por metro cúbico en $z = 0$.

Consideremos un área horizontal de 1 m^2 a la altura z. El número total de moléculas rojas que pasan hacia abajo a través de este área por segundo es

$$\tilde{N}_r\downarrow = \tfrac{1}{6}\langle c\rangle(\tilde{N}_r)_{z+\lambda} = \tfrac{1}{6}\langle c\rangle\left[\tilde{N}_{r0} + \frac{\partial \tilde{N}_r}{\partial z}(z + \lambda)\right],$$

ya que las moléculas proceden de la capa en $z + \lambda$. Análogamente, el número de las procedentes de abajo es

$$\tilde{N}_r\uparrow = \tfrac{1}{6}\langle c\rangle(\tilde{N}_r)_{z-\lambda} = \tfrac{1}{6}\langle c\rangle\left[\tilde{N}_{r0} + \frac{\partial \tilde{N}_r}{\partial z}(z - \lambda)\right].$$

El flujo neto hacia arriba es

$$\tilde{N}_r\uparrow - \tilde{N}_r\downarrow = -\tfrac{1}{3}\langle c\rangle\lambda\frac{\partial\tilde{N}_r}{\partial z}.$$

Según la ley de la difusión [Ec. (30.5)], el flujo hacia arriba es $-D_r(\partial\tilde{N}_r/\partial z)$, donde D_r es el coeficiente de difusión para las moléculas rojas. Así tenemos que $D_r = \frac{1}{3}\langle c\rangle\lambda$; pero las moléculas rojas difieren de las otras sólo en el color, por lo cual

$$D = \tfrac{1}{3}\langle c\rangle\lambda. \tag{30.37}$$

(Como siempre, el factor $\frac{1}{3}$ es erróneo.) Como $\langle c\rangle$ es inversamente proporcional a $M^{1/2}$, podemos comprender la *ley de Graham*, que establece que la velocidad de difusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular.

Como la trayectoria libre media es proporcional a la presión, el coeficiente de difusión disminuye al aumentar la presión. Las moléculas tienen que abrirse paso a través del enjambre de las demás moléculas con muchas colisiones. A altas presiones el número de colisiones es mayor, y su avance en una dirección dada se hace más lento. Esto refuta la crítica inicial a la teoría cinética acerca de que las velocidades moleculares predichas por esta teoría eran obviamente ridículas, ya que si las moléculas se movían tan rápidamente, el olor de un gas como el NH_3 o el H_2S desprendido en un rincón de una habitación, se notaría instantáneamente en cualquier lugar de ella, cuando en realidad pasa un tiempo antes de detectarse el olor en otra parte de la habitación. Como respuesta, se ha recalcado que a presiones ordinarias la molécula de gas tiene muchas colisiones y la trayectoria de la molécula es un zigzag fantástico con poco movimiento neto en una dirección determinada a pesar de la alta velocidad.

Irving Langmuir hizo una aplicación importante del concepto de trayectoria libre media y su relación con la difusión. En una lámpara incandescente común, el paso de una corriente calienta un filamento de tungsteno hasta el rojo blanco. Para evitar la oxidación del filamento y su fusión inmediata, ha de hacerse el vacío en la lámpara. Sin embargo, si la presión se reduce demasiado, la trayectoria libre media del átomo de tungsteno se agranda comparada con el tamaño de la lámpara. Los átomos de tungsteno que abandonan el filamento pueden dirigirse directamente a la pared de vidrio sin intervenir en ninguna colisión con una molécula de gas. Los átomos se condensan en la pared de vidrio, ennegrecen la lámpara y debilitan el filamento, que rompe pronto. Langmuir introdujo argón a unos cuantos centímetros de presión. Esto reduce la trayectoria libre media a algo menos que el diámetro del filamento. En esta situación, un átomo de tungsteno que se ha desprendido del filamento recorre sólo una corta distancia antes de chocar con una molécula de gas. Un resultado probable de esta colisión, es que el átomo de tungsteno sea reflejado de vuelta al filamento. En cualquier evento los átomos de tungsteno deben abandonar la región del filamento por difusión a través del argón que es lento. La presencia del argón en la lámpara alarga su vida considerablemente.

30.10 RESUMEN DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE EN UN GAS

La teoría cinética interpreta las leyes fenomenológicas de transporte en los gases basándose en un mecanismo único y expresa los valores de κ_T, η y D en función de la trayectoria libre media, la densidad y la velocidad promedio de las moléculas. Las ecuaciones son

$$\kappa_T = \tfrac{1}{3}\tilde{N}\langle c\rangle(\bar{C}_v/N_A)\lambda, \qquad \eta = \tfrac{1}{3}\tilde{N}\langle c\rangle m\lambda, \qquad D = \tfrac{1}{3}\langle c\rangle\lambda.$$

Como todas dependen de λ, se denominan a veces fenómenos de *trayectoria libre*.

*30.11 ESTADO NO ESTACIONARIO

En las secciones anteriores supusimos que el flujo se encontraba en estado estacionario donde la cantidad que fluye en cualquier elemento de volumen es equilibrada por una cantidad de flujo hacia el exterior en el mismo intervalo de tiempo; para la difusión, esto significa que la concentración en cualquier elemento de volumen es independiente del tiempo, $\partial \tilde{N}/\partial t = 0$. Para la conductividad térmica, significa que la energía no se acumula en ningún elemento de volumen o que $\partial T/\partial t = 0$.

Para analizar la difusión en un estado no estacionario, consideremos la situación ilustrada en la figura 30.7. Las moléculas se difunden en la dirección $+x$ a través de dos elementos de área, cada uno de 1 m^2, perpendiculares al eje x y localizados en x y $x + \Delta x$. El flujo a través de x es J_x, y a través de $x + \Delta x$ es $J_{x+\Delta x}$. El elemento encerrado en el paralelepípedo tiene un volumen igual a $1\ m^2 \cdot \Delta x\ m = \Delta x\ m^3$.

En el tiempo dt, el número de moléculas que entran al elemento de volumen por la izquierda es $J_x\,dt$, y el de las que salen en $x + \Delta x$ es $J_{x+\Delta x}\,dt$. Si el aumento en el número de moléculas del elemento de volumen en el intervalo dt es ΔN, el exceso de flujo hacia adentro en x sobre el flujo que sale en $x + \Delta x$, entonces $\Delta N = J_x\,dt - J_{x+\Delta x}\,dt$. Pero como $J_{x+\Delta x} = J_x + (\partial J_x/\partial x)\Delta x$, tendremos

$$\Delta N = -\frac{\partial J_x}{\partial x}\Delta x\,dt.$$

El aumento de concentración en el elemento de volumen es $d\tilde{N} = \Delta N/\Delta x$, así que

$$d\tilde{N} = -\frac{\partial J_x}{\partial x}dt, \qquad \text{o bien} \qquad \frac{\partial \tilde{N}}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x}. \tag{30.38}$$

Según la ecuación (30.5), $J_x = -D(\partial \tilde{N}/\partial x)$. Reemplazando esta relación en la ecuación (30.38), obtenemos

$$\frac{\partial \tilde{N}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial \tilde{N}}{\partial x}\right),$$

o, si D es indepediente de x,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \tag{30.39}$$

en la que hemos reemplazado $\tilde{N}$ por c para enfatizar que esta ecuación no depende de la unidad de concentración utilizada.

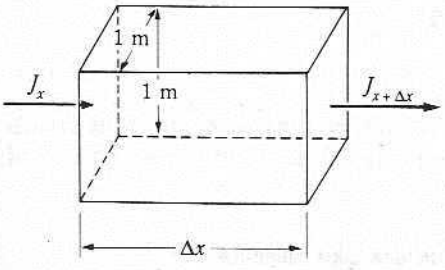


Fig. 30.7 Flujo en estado no estacionario.

La solución de la ecuación (30.39), segunda ley de difusión de Fick, bajo un determinado conjunto de condiciones, establece la concentración como función de x y t. Por la ecuación (30.39), vemos que la condición para el estado estacionario, $\partial c/\partial t = 0$, implica que $\partial^2 c/\partial x^2 = 0$, o que $\partial c/\partial x =$ constante. Es decir, la concentración en el estado estacionario varía linealmente con la coordenada.

Con una argumentación similar, usando la ecuación para la conducción del calor, obtenemos

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa_T}{\rho c_v} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \tag{30.40}$$

donde el factor ρc_v aparece cuando el incremento de energía en el elemento de volumen se transforma en un incremento de temperatura; c_v es la capacidad calorífica por unidad de masa y ρ es la densidad. Las ecuaciones (30.39) y (30.40) son formalmente la misma. La solución de un problema de difusión es análoga a la de un problema de conducción de calor.

*30.12 FORMULA DE POISEUILLE

La velocidad del flujo de un fluido en un tubo depende de las dimensiones (radio y longitud) del tubo, de la viscosidad del fluido y de la diferencia de presión entre los extremos del tubo. Para hallar la relación entre estas cantidades, calculamos primero el flujo que pasa por cualquier punto de un tubo circular por unidad de tiempo.

En tubos circulares estrechos, el flujo es laminar, de manera que la envoltura cilíndrica en los límites del tubo es estacionaria; al acercarnos al centro del tubo, cada envoltura cilíndrica sucesiva se desplaza con una velocidad un poco mayor. Supongamos que la longitud del tubo está orientada a lo largo del eje x. Consideremos la envoltura ilustrada en la figura 30.8 con radio interior r y exterior $r + dr$. Si la velocidad de esta envoltura en la dirección x es v m/s, entonces, en un segundo, la envoltura se mueve v m y transporta todo el fluido que contiene más allá de un punto dado. El volumen que pasa por cualquier punto en la unidad de tiempo es $2\pi r v\, dr$. El volumen total que pasa por cualquier punto en la unidad de tiempo es $\dot{V}$, y es la suma de las contribuciones de todas las envolturas del tubo. Por consiguiente,

$$\dot{V} = \int_0^a 2\pi r v\, dr, \tag{30.41}$$

donde a es el radio del tubo. Para calcular $\dot{V}$, el volumen suministrado por el tubo por unidad de tiempo, debe conocerse v como una función de r.

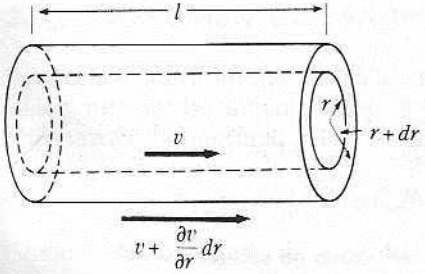


Fig. 30.8 Flujo en una capa cilíndrica.

La relación entre v y r se obtiene equilibrando las fuerzas debidas a las diferencias de presión y a la viscosidad. Supongamos que la presión al lado izquierdo del tubo es p_1 y al lado derecho es p_2. La fuerza que actúa en el extremo izquierdo sobre la envoltura es $p_1 2\pi r\, dr$, y sobre el extremo derecho es $p_2 2\pi r\, dr$. La fuerza neta f_x en la dirección $+x$, debida a la diferencia de presión, es

$$f_x = (p_1 - p_2)2\pi r\, dr. \tag{30.42}$$

Cada metro cuadrado de la superficie interna de la envoltura está sometido a una fuerza viscosa en la dirección $+x$, igual a $+\eta(\partial v/dr)$. Si el área de la superficie interna es $S = 2\pi rl$, entonces la fuerza total que actúa sobre la superficie interna será $-\eta S(\partial v/\partial r)$. Esta superficie interna está siendo empujada por el cilindro interior cuyo movimiento es más rápido. La superficie exterior de la envoltura es *retardada* por el movimiento más lento del fluido de la envoltura exterior; la fuerza en la dirección x sobre la superficie externa es

$$\eta S \frac{\partial v}{\partial r} + d\left(\eta S \frac{\partial v}{\partial r}\right).$$

La fuerza viscosa neta es la suma de las fuerzas sobre las superficies interior y exterior, f'_x:

$$f'_x = d\left(\eta S \frac{\partial v}{\partial r}\right). \tag{30.43}$$

Para el equilibrio, la suma de las fuerzas en la dirección $+x$, debidas a la diferencia de presión y a las fuerzas de viscosidad, deben ser cero; $f_x + f'_x = 0$. Con las ecuaciones (30.42) y (30.43) y ordenando, tenemos

$$d\left(\eta S \frac{\partial v}{\partial r}\right) = -2\pi r(p_1 - p_2)\, dr,$$

que se integra de inmediato a

$$\eta S \frac{\partial v}{\partial r} = -\pi(p_1 - p_2)r^2 + A,$$

donde A es la constante de integración. Usando el valor de $S = 2\pi rl$, ésta se transforma en

$$\frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{(p_1 - p_2)r}{2\eta l} + \frac{A}{2\pi\eta l r}.$$

Integrando nuevamente, obtenemos

$$v = -\frac{(p_1 - p_2)r^2}{4\eta l} + \frac{A}{2\pi\eta l} \ln r + B, \tag{30.44}$$

donde B es otra constante de integración. Ahora bien, la velocidad debe ser finita en $r = 0$, lo que no es posible si en la ecuación (30.44) aparece el término logarítmico. Entonces,

$$v = -\frac{(p_1 - p_2)r^2}{4\eta l} + B.$$

Como para $r = a$ la velocidad del fluido es cero, tenemos

$$0 = -\frac{(p_1 - p_2)a^2}{4\eta l} + B.$$

Con este valor de B, la velocidad será

$$v = \frac{(p_1 - p_2)(a^2 - r^2)}{4\eta l}, \tag{30.45}$$

que expresa la velocidad como una función de r, lo requerido para calcular el volumen suministrado por unidad de tiempo. Con este valor de v en la ecuación (30.41), obtenemos

$$\dot{V} = \frac{\pi(p_1 - p_2)}{2\eta l}\int_0^a (a^2 - r^2)r\,dr = \frac{\pi a^4(p_1 - p_2)}{8\eta l}, \tag{30.46}$$

que es la fórmula de Poiseuille, comprobada con gran exactitud para el paso de fluidos por tubos en que $a < l$. Conociendo el radio del tubo, la longitud y la diferencia de presión, puede calcularse el valor de η midiendo el volumen descargado por unidad de tiempo. A la inversa, si se conoce η, podemos calcular el radio del tubo a partir del volumen descargado; esto es útil para medir la sección transversal promedio de un capilar fino.

Como el gradiente de la presión $\partial p/\partial x = (p_2 - p_1)/l$, la ecuación (30.46) puede escribirse en la forma

$$\dot{V} = -\frac{\pi a^4}{8\eta}\frac{\partial p}{\partial x}, \tag{30.47}$$

que es otra vez la fórmula de Poiseuille; compárese con la ecuación (30.4).

30.13 EL VISCOSIMETRO

El viscosímetro es un instrumento para determinar la viscosidad, midiendo el tiempo necesario para que un volumen fijo de líquido fluya por un tubo capilar, el tiempo de flujo. En la figura 30.9 se ilustra un viscosímetro simple. Mediante un tubo capilar largo se unen

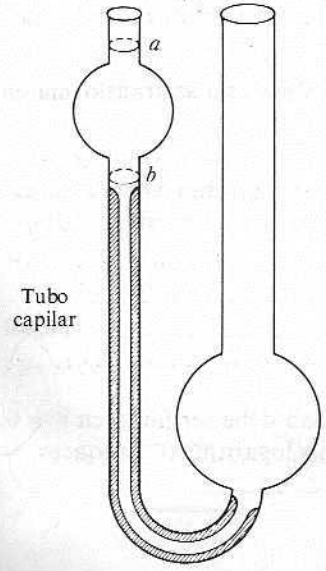


Fig. 30.9 Viscosímetro simple.

dos bulbos. Se hace subir el líquido por la rama izquierda hasta sobrepasar la marca a. Se le permite luego fluir hasta el bulbo inferior. Se mide entonces el tiempo necesario para que el líquido descienda desde a hasta b. Este es el tiempo necesario para que un volumen fijo de líquido fluya a través del capilar. La diferencia de presión varía con el tiempo durante el flujo, pero es proporcional a la densidad ρ del líquido. Si se comparan dos líquidos diferentes con el mismo viscosímetro, tendremos

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2}. \tag{30.48}$$

Este es un método conveniente para medir la viscosidad de un líquido respecto a la de otro.

La dependencia de la viscosidad de la temperatura es muy diferente para líquidos y para gases. La deducción simple predice para los gases una proporcionalidad de η a $\sqrt{T}$, que se constata experimentalmente. La viscosidad para los líquidos, por el contrario, *decrece* al aumentar la temperatura. Una ecuación, propuesta en un principio empíricamente y fundamentada luego con una teoría y que representa bastante bien los datos es:

$$\ln \eta = a + \frac{E}{RT},$$

donde a y E son constantes. También puede escribirse así:

$$\eta = Ae^{E/RT}; \tag{30.49}$$

E se denomina energía de *activación* para el flujo. Se entenderá mejor la ecuación (30.49) después de estudiar las velocidades de las reacciones químicas.

PREGUNTAS

30.1 Describanse las características en común de las leyes de transporte [Ecs. (30.2) a (30.5)].

30.2 ¿Por qué la trayectoria libre media es inversamente proporcional a σ^2 y a $\bar{N}$?

30.3 ¿Qué desigualdad entre λ y el tamaño del recipiente se requiere para que las leyes de transporte sean válidas? ¿Por qué?

30.4 Puede predecirse que la velocidad amortiguada de un péndulo en un gas es proporcional a la viscosidad η cuando λ es mucho menor que el radio de la cuerda del péndulo. ¿Cómo dependerá la velocidad amortiguada del péndulo de la densidad?

30.5 El mecanismo de transferencia de momento lineal en líquidos implica la acción continua de las fuerzas intermoleculares más que el mecanismo de vuelo libre en gases. Explíquese cualitativamente el diferente comportamiento de η con T a partir de esto.

30.6 ¿Qué coeficiente de transporte en los gases mostrará un efecto isotópico, es decir, dependerá de la masa molecular?

PROBLEMAS

30.1 Si el diámetro molecular del H_2 es 0,292 nm, calcúlese el número de colisiones que realiza una molécula de hidrógeno en 1 s

a) si $T = 300$ K y $p = 1$ atm,
b) si $T = 500$ K y $p = 1$ atm,
c) si $T = 300$ K y $p = 10^{-4}$ atm.
d) Calcúlese el número total de colisiones por segundo que tienen lugar en 1 cm^3 para cada uno de los casos a), b) y c).

30.2 El diámetro molecular del N_2 es 0,368 nm.

a) Calcúlese la trayectoria libre media del N_2 a 300 K y 1 atm, 0,1 atm, 0,01 atm.
b) Un sistema razonablemente bueno de vacío alcanza una presión de alrededor de 10^{-9} atm. ¿Cuál es la trayectoria libre media a esa presión?
c) Si el diámetro de un tubo evacuado ($p = 10^{-9}$ atm) es 5 cm, ¿cuántas veces golpea la molécula las paredes entre dos colisiones sucesivas con otras moléculas del gas?

30.3 Los diámetros de colisión del hidrógeno y el nitrógeno son 292 pm y 368 pm, respectivamente. A 20 °C y 1 atm de presión,

a) calcúlese la trayectoria libre media de la molécula de hidrógeno.
b) ¿Cuántas veces más grande es la trayectoria libre media de la molécula de hidrógeno comparada con la de la molécula de nitrógeno?

30.4 Considérese un gas a temperatura constante. Si la presión se duplica, ¿qué efecto tendrá esto sobre:

a) el número de colisiones por segundo realizadas por una molécula cualquiera,
b) el número total de colisiones por segundo que ocurren en 1 m^3 de gas,
c) la trayectoria libre media de una molécula de gas,
d) la viscosidad del gas?

30.5 Supóngase que hay 20 parejas en un salón de baile de 15 m × 15 m. Si el diámetro de cada pareja es 0,60 m y su velocidad es 0,60 m/s, establézcanse las fórmulas correspondientes, y después calcúlese la trayectoria libre media, el número de colisiones por minuto que realiza cada pareja y el número total de colisiones por minuto. (Supóngase que el movimiento es caótico.)

30.6 Compárense las conductividades térmicas de O_2 y el H_2; ignórese la diferencia en diámetro molecular. Ambos tienen $\bar{C}_v = \frac{5}{2}R$.

30.7 Dos placas paralelas separadas 0,50 cm se mantienen a 298 K y 301 K. El espacio entre las dos placas se llena con H_2, $\sigma = 0{,}292$ nm, $\bar{C}_v = \frac{5}{2}R$. Calcúlese el flujo de calor entre las dos placas en W/cm^2.

30.8 El etano tiene una masa molar de 30 g/mol, comparada con 28 g/mol para el N_2 y 32 g/mol para el O_2. El diámetro molecular no es muy diferente al del oxígeno y el nitrógeno. La conductividad térmica del etano es significativamente mayor que la del N_2 y la del O_2. Explíquese esta situación.

30.9 Como el argón y el neón son dos gases monoatómicos, ambos tienen la misma capacidad calorífica, $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$. Las conductividades térmicas a 20 °C son: neón, 11,07 mW/m K; argón, 5,236 mW/m K. a) Calcúlese la relación entre el diámetro molecular del argón y el del neón. b) Calcúlese el diámetro molecular del neón. (Utilícese el factor $\frac{1}{3}$ en vez del exacto.)

30.10 El coeficiente de viscosidad del metano a 280 K es $10{,}53 \times 10^{-6}$ Pa s. Calcúlese el diámetro molecular.

30.11 La conductividad térmica de la plata es 431 W/m K. Calcúlese el flujo de calor por segundo a través de un disco de plata de 0,1 cm de espesor y de 2 cm^2 de área si la diferencia de temperatura entre los dos lados del disco es de 10 K.

30.12 Una placa de fibra de vidrio tiene una conductividad térmica de $4{,}6 \times 10^{-2}$ W/m K. Calcúlese el flujo de calor por metro cuadrado a través de la batería de 15 cm de espesor, si la diferencia de temperaturas entre los dos lados es de 10 °C.

30.13 Una pared de una casa tiene un área de 25 m^2. Del interior hacia el exterior, la pared consta de una capa de yeso de 1,5875 cm, 8,575 cm de fibra de vidrio y 10,16 cm de ladrillo. Las conductividades térmicas son: fibra de vidrio, $4{,}6 \times 10^{-2}$ W/m K, ladrillo $\approx$ yeso $\approx$ 0,60 W/m K. Si la temperatura interior es 20 °C y la temperatura exterior es 0 °C, calcúlense

a) la velocidad total de pérdida de calor a través de la pared en watts, y
b) las temperaturas en las interfaces yeso-fibra de vidrio y fibra de vidrio-ladrillo.

[*Nota:* Las contribuciones de las capas de aire inactivo en las diferentes interfaces, la madera, y el recubrimiento exterior a la resistencia térmica se han despreciado para este cálculo idealizado.]

30.14 Un extremo de un tubo capilar de 10 cm de largo se conecta horizontalmente a través del lado de una botella. La botella se llena con agua, (densidad = 1,00 g/cm^3; $\eta = 1{,}00 \times 10^{-3}$ Pa s) hasta una profundidad de 25 cm por arriba del tubo capilar. El agua drena por el capilar por gravedad. Para recoger 200 cm^3 de agua se requieren 40,8 s. ¿Cuál es el diámetro del tubo capilar? Supóngase que la profundidad del agua en la botella no cambia apreciablemente.

30.15 Se llena un barril con aceite de oliva (η = 0,0840 Pa s; densidad = 0,918 g/cm^3) hasta una profundidad de 1 m. El aceite fluye por gravedad a una botella a través de un tubo colocado en un lado inferior del barril. El diámetro interno del tubo es 13 mm; su longitud de 20 cm. ¿Qué tiempo se requiere para recoger un litro de aceite en la botella?

30.16 De un tanque de almacenamiento fluye aceite a través de un tubo de 1,3 cm (diámetro interno) y 15 m de largo. La diferencia de presión entre los dos extremos del tubo es 4 atm. Para el aceite, η = 0,40 Pa s.

a) ¿Cuál es la velocidad de flujo a través del tubo?
b) ¿Cuál sería la velocidad de flujo si el tubo tuviera un diámetro interno de 1,6 cm?
c) Si el tubo tuviera un diámetro interno de 1,3 cm y 30 m de largo, ¿cuál sería la velocidad de flujo?

30.17 Dos tubos de cobre, cada uno de 3 m de longitud, con un diámetro interno el primero de 2,6 cm y de 1,3 cm el segundo, se conectan en serie. Se establece una presión de 5 atm en el extremo abierto del tubo más ancho, y del extremo más estrecho sale aceite a una presión de 1 atm. Para el aceite, η = 0,114 Pa s a 15 °C.

a) Calcúlese la presión en el punto donde se unen los dos tubos.
b) ¿Cuántos litros por minuto pueden obtenerse mediante esta combinación?

30.18 Para el flujo de un fluido compresible como un gas, en lugar de la ley de Poiseuille, tenemos $\dot{n} = \pi a^4(p_1^2 - p_2^2)/16\eta RTl$, donde $\dot{n}$ es el número de moles por segundo de gas que pasan a través del tubo capilar. ¿Qué tiempo se requiere para pasar 200 ml de hidrógeno (a 20 °C y 1,05 atm) a través de un tubo capilar de 10 cm de largo y 0,30 mm de diámetro contra una presión de salida de 1,00 atm? ($\eta = 8{,}8 \times 10^{-6}$ Pa s).

30.19 Considérese el flujo a través de una capa cilíndrica de radio interno a y radio externo b. El flujo por segundo está dado por la ecuación (30.41), donde los límites de integración son a y b. La velocidad está dada por la ecuación (30.44), pero en este caso $A \neq 0$. Las constantes A y B se determinan por las condiciones $v = 0$ en $r = a$ y $v = 0$ en $r = b$. Desarróllese la fórmula correspondiente a la ecuación de Poiseuille para este caso.

30.20 Las densidades de la acetona y el agua a 20 °C son 0,792 g/cm^3 y 0,9982 g/cm^3, respectivamente. La viscosidad del agua es $1{,}002 \times 10^{-3}$ Pa s a 20 °C. Si el agua requiere 120,5 s para desplazarse entre las marcas de un viscosímetro y la acetona requiere 49,5 s, ¿cuál es la viscosidad de la acetona?

30.21 Las viscosidades de la acetona son

$t/°C$	-60	-30	0	30
$\eta/10^{-3}$ Pa s	0,932	0,575	0,399	0,295

Graficando $\ln \eta$ en función de $1/T$, determínese el valor de E en la ecuación (30.49).

30.22 El coeficiente de difusión para la urea de una membrana es 0,97 cm^2/día. Si el espesor de la membrana es 0,025 cm y la concentración de la solución de urea es 0,040 mol/l de un lado de la membrana mientras que la concentración en el otro lado se mantiene en cero, ¿cuál es la velocidad en mol/cm^2 día a la que la urea pasa a través de la membrana?

30.23 El gas hidrógeno se difunde a través de una lámina de paladio de 0,0050 cm de espesor. Del lado izquierdo de la lámina, el hidrógeno se mantiene a 25,0 °C y una presión de 750 mm, mientras que del lado derecho se mantiene un buen vacío. Después de 24 h, el volumen de hidrógeno en el compartimiento de la izquierda disminuye en 14,1 cm^3. Si el área de la lámina a través de la cual ocurre la difusión es 0,743 cm^2, ¿cuál es el coeficiente de difusión del hidrógeno en el paladio?

31

Conducción eléctrica

31.1 TRANSPORTE ELECTRICO

La cantidad de carga eléctrica que pasa por cualquier punto de un conductor por unidad de tiempo es la *corriente*. La corriente que pasa a través de un área unitaria perpendicular a la dirección de esta corriente es la densidad de corriente j. Según la ley general de transporte, la densidad de corriente en la dirección x es proporcional al gradiente del potencial [Ec. (30.3)]

$$j = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial x}. \tag{31.1}$$

La constante de proporcionalidad κ es la *conductividad* de la sustancia. El campo eléctrico E está definido por $E = -\partial\phi/\partial x$, así que la ecuación (31.1) puede expresarse en la forma

$$\underline{j} = \kappa \underline{E}. \tag{31.2}$$

Las ecuaciones (31.1) y (31.2) son expresiones de la ley de Ohm.

Para expresar la ley de Ohm en una forma más familiar, consideramos un conductor de longitud l y área de la sección transversal A. Si la diferencia de potencial eléctrico a través de los extremos es $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$, entonces $E = (\phi_2 - \phi_1)/l = \Delta\phi/l$. La corriente I transportada por el conductor está relacionada con la densidad de la corriente mediante $I = jA$. Aplicando estas expresiones para E y j en la ecuación (31.2), obtenemos

$$I = \frac{\kappa A \Delta\phi}{l}. \tag{31.3}$$

Definimos la *conductancia* $L = \kappa A/l$. Entonces

$$I = L\,\Delta\phi. \tag{31.4}$$

La *resistencia* R del conductor está definida por $R = 1/L = l/\kappa A = \rho l/A$, donde la *resistividad* $\rho = 1/\kappa$. Esta definición permite expresar la ley de Ohm [Ec. (31.4)] en su forma familiar

$$\Delta\phi = IR. \tag{31.5}$$

Aplicando la definición de la resistividad en la ecuación (31.2), obtenemos una ecuación análoga a la (31.5):

$$E = j\rho. \tag{31.6}$$

Como norma, usaremos la ley de Ohm en la forma de la ecuación (31.2) o de la (31.6). Esto es conveniente ya que κ y ρ son propiedades del material y no dependen de la geometría del conductor. La resistencia depende de la geometría del conductor según la relación

$$R = \frac{\rho l}{A}. \tag{31.7}$$

Alargando el conductor se aumenta su resistencia, en tanto que engrosándolo se disminuye. Los símbolos y unidades para estas cantidades eléctricas se resumen en la tabla 31.1.

Tabla 31.1
Nombres, símbolos y unidades para cantidades eléctricas

Nombre	Símbolo	Unidad SI	Abreviación para unidad SI
Corriente	I	ampere	A
Densidad de corriente	j	ampere por metro cuadrado	A/m^2
Potencial eléctrico	ϕ	volt	V
Diferencia de potencial eléctrico	$\Delta\phi$	volt	V
Campo eléctrico	E	volt por metro	V/m
Resistencia	$R = \Delta\phi/I$	ohm = volt por ampere	$\Omega = V/A$
Conductancia	$L = R^{-1}$	siemens = ohm^{-1}	$S = \Omega^{-1}$
Resistividad	$\rho = RA/l$	ohm metro	Ω m
Conductividad	$\kappa = \rho^{-1}$	ohm^{-1} $metro^{-1}$ = siemens por metro	S/m
Conductividad molar	$\Lambda = \kappa/\tilde{c}$	siemens cuadrado por metro por mol	$S\ m^2/mol$
Constante de Faraday	$F = 96\,484{,}56$ C/mol	coulomb por mol	C/mol
Velocidad	v	metro por segundo	m/s
Movilidad	$u = v/E$	(metro por segundo) por (volt por metro)	$m^2/s\ V$
Movilidad (generalizada)	$\tilde{u}$	(metro por segundo) por newton	m/s N
Densidad de flujo magnético	B	volt segundo por metro cuadrado = tesla	$T = V\ s/m^2$
Coeficiente de viscosidad	η	pascal segundo = kilogramo por metro por segundo = newton segundo por metro cuadrado	$Pa\ s = kg/m\ s$ $= N\ s/m^2$

31.2 CONDUCCION EN METALES

La corriente en los metales es transportada completamente por los electrones, cada uno de los cuales porta una carga negativa e. Empleando la ecuación (30.11) para el flujo, el producto del número de electrones por metro cúbico por su velocidad promedio en la dirección del flujo y su carga, obtenemos

$$j = \tilde{N}ve. \tag{31.8}$$

Combinando este resultado con la ecuación (31.2), la expresión para la conductividad es

$$\kappa = \frac{\tilde{N}ve}{E}. \tag{31.9}$$

La ley de Ohm requiere que κ sea una constante; debe ser independiente del campo E. Por consiguiente, una de las cantidades en el numerador de la ecuación (31.9) debe ser proporcional a E para compensar la presencia de E en el denominador. Obviamente, la carga e del electrón no depende del campo. El número de electrones por metro cúbico podría depender del campo, pero puede demostrarse que tal dependencia no sería una proporcionalidad simple. En consecuencia, la velocidad del portador debe ser proporcional al campo y el número de portadores es independiente del mismo. Esta condición debe cumplirse para que el conductor cumpla la ley de Ohm. Por tanto, expresamos

$$v = uE. \tag{31.10}$$

La constante de proporcionalidad u se denomina *movilidad*, que es la velocidad adquirida por un portador en un campo de intensidad igual a la unidad; $u = v/E$.

A partir de la condición de que la velocidad debe ser proporcional al campo, concluimos que la fuerza principal de retardo del portador se debe a la fricción. Si q es la carga en el portador, entonces la fuerza causada por el campo eléctrico es qE, que debe ser equilibrada por la fuerza inercial $ma = m(dv/dt)$, y la fuerza de fricción fv, que es proporcional a la velocidad. Así,

$$qE = m\frac{dv}{dt} + fv,$$

donde f es una constante, llamada coeficiente de fricción. De esta ecuación se desprende que si la velocidad ha de ser proporcional a E, el primer término, la fuerza inercial, debe ser despreciablemente pequeño en comparación con el segundo, el retardo por fricción, de modo que tenemos

$$qE = fv. \tag{31.11}$$

En un metal, la fuerza de fricción se origina por la dispersión de los electrones, al chocar éstos con los iones metálicos de la malla.

En función de la movilidad, la ecuación (31.9) para la conductividad es

$$\kappa = \tilde{N}ue. \tag{31.12}$$

La resistividad y la conductividad de un metal pueden determinarse por medición de la resistencia de éste. Como conocemos el valor de e, la medición da el valor del producto $\tilde{N}u$.

Para determinar $\tilde{N}$ y u individualmente, se requiere una medición independiente de alguna otra cantidad que dependa de $\tilde{N}$, de u o de ambas.

*31.3 EL EFECTO HALL

Consideremos el siguiente experimento: una corriente de densidad j se hace pasar a través de una cinta de metal en la dirección x; aplicamos simultáneamente un campo magnético B en la dirección z. Dos sondas, A y A', se colocan en lados opuestos de la cinta (Fig. 31.1). El campo magnético indicado por el círculo discontinuo desvía la corriente de electrones en el metal, estableciéndose un campo eléctrico E_y, y produciendo una diferencia de potencial ϕ_H, potencial Hall, entre las dos sondas A y A'.

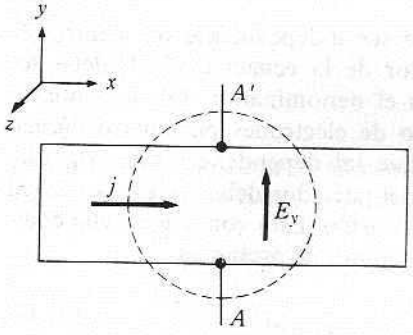


Fig. 31.1 El efecto Hall.

Si v es la velocidad del electrón en la dirección x, la fuerza debida al campo magnético que actúa en la dirección y es Bev; esta fuerza es compensada por la fuerza del campo eléctrico en la dirección y, que es eE_y. Así tenemos

$$eE_y = Bev \qquad \text{o} \qquad E_y = Bv.$$

Aplicando el valor de v dado por la ecuación (31.8), esto se convierte en

$$E_y = \frac{Bj}{\tilde{N}e}.$$

El potencial Hall es $\phi_H = E_y w$, donde w es el ancho de la cinta, de manera que

$$\phi_H = \frac{wBj}{\tilde{N}e} = R_H wBj, \tag{31.13}$$

donde $R_H = 1/\tilde{N}e$ es el coeficiente de Hall. La medición de w, j, B y ϕ_H es suficiente para calcular el valor de R_H. Esto determina $\tilde{N}$, ya que por la definición,

$$\tilde{N} = \frac{1}{eR_H}. \tag{31.14}$$

Combinando la ecuación (31.14) con la (31.12), obtenemos la movilidad de los electrones:

$$u = \kappa R_H. \tag{31.15}$$

Midiendo la conductividad y el coeficiente de Hall, es posible obtener valores de la movilidad y del número de portadores por metro cúbico. La tabla 31.2 muestra los valores de u y $\tilde{N}$, y el número de portadores por átomo que contribuyen a la conductividad para varios metales.

Tabla 31.2

	Cu	Ag	Au	Li	Na	Zn*	Cd*
$\kappa/(10^7\ \mathrm{S/m})$	6,33	6,70	4,13	1,12	1,92	1,76	1,32
$R_H/(10^{-11}\ \mathrm{m^3/C})$	−5,5	−8,4	−7,2	−17,0	−25,0	3,3	6,0
$u/(10^{-4}\ \mathrm{m^2\ V^{-1}\ s^{-1}})$	34,8	56,3	29,7	19,1	48,0	5,8	7,9
$\tilde{N}/(10^{28}\ \mathrm{m^{-3}})$	11,3	7,43	8,67	3,67	2,50	18,9	10,4
Electrones/átomo	1,3	1,3	1,5	0,79	0,98	2,9	2,2

* El signo de R_H indica que el portador está cargado positivamente en estos metales.

Los valores de la movilidad son interesantes por ser tan pequeños. Esto resalta el hecho de que es la resistencia de fricción la que retarda el movimiento. Un electrón que se moviese en un espacio libre, sujeto sólo al retardo inercial, tendría una movilidad aproximadamente un millón de veces mayor que la que tendría en un metal.

Otro aspecto interesante es que no todos, sino sólo cerca de un electrón por átomo está libre para transportar la corriente. Sólo los electrones en niveles cercanos a la parte superior de la región ocupada de la banda parciamente ocupada son libres para moverse bajo la aplicación de un campo. Como vimos en la sección 28.4, para transportar la corriente, los electrones deben poder desplazarse de un conjunto de niveles a otro; debe haber niveles vacantes disponibles que no difieran mucho en energía. Los niveles vacantes están disponibles sólo cerca de la parte superior de la región de la banda parcialmente ocupada; por tanto, sólo estos electrones contribuyen a la conductividad.

Finalmente, tenemos el curioso resultado de que si los electrones que transportan la corriente se encuentran en niveles cercanos a la parte superior de la banda, entonces el campo empuja los electrones en dirección *errada;* errada en el sentido de que son acelerados en la dirección opuesta a la usual. Estos electrones se comportan como si estuviesen cargados positivamente. Esto acontece con el cinc y el cadmio, así como con otros metales. El efecto se detecta en el experimento Hall; el potencial Hall para estos metales tiene signo opuesto al compararlos con un metal como el cobre.

La medición de la magnitud y del signo del potencial Hall en los semiconductores permite distinguir experimentalmente entre los tipos p y n, y determinar, conociendo κ, el número y movilidad de los portadores.

31.4 LA CORRIENTE ELECTRICA EN SOLUCIONES IONICAS

El paso de una corriente eléctrica por una solución iónica es un fenómeno más complejo que el paso de una corriente por un metal. En el metal, los ingrávidos electrones transportan toda la corriente. En la solución iónica, la corriente es transportada por el movimiento de iones positivos y negativos masivos. En consecuencia, *el paso de la corriente va acompañado de transporte de materia.* Los iones positivos y negativos no transportan igual cantidad de corriente, de manera que se produce un gradiente de concentración en la solución. Además, la transferencia de la carga eléctrica a través de la interfaz solución-

electrodo va a compañada de una reacción química (electrólisis) en cada electrodo. Para evitar confusiones, separaremos el fenómeno que se produce en la solución del que tiene lugar en los electrodos. Trataremos primero brevemente el fenómeno en los electrodos (electrólisis), y luego analizaremos lo que sucede en la solución propiamente dicha, nuestro principal objetivo en este capítulo.

Si se pasa una corriente continua entre dos electrodos en una solución electrolítica, se produce una reacción química, electrólisis, en los electrodos. Después de estudiar varios tipos de reacciones electrolíticas, Faraday (1834) descubrió dos reglas simples y fundamentales del comportamiento, conocidas ahora como leyes de electrólisis de Faraday. La primera ley de Faraday establece que la cantidad de reacción química que tiene lugar en cualquier electrodo es proporcional a la cantidad Q de electricidad que ha pasado; Q es el producto de la corriente y el tiempo, $Q = It$. La segunda ley establece que el paso de una cantidad fija de electricidad produce cantidades de dos sustancias diferentes en proporción a su peso químico equivalente. Los experimentos de Faraday mostraron que estas reglas se seguían con gran exactitud. Según lo que sabemos, estas leyes son *exactas*.

Cualquier reacción electrolítica puede escribirse en la forma,

$$0 = \sum_i \nu_i A_i + (\pm 1)e^-,$$

en la que las A_i son las fórmulas de las sustancias que toman parte en la reacción y los ν_i son los coeficientes estequiométricos; los ν_i son positivos para productos y negativos para reactivos. La ecuación ha sido balanceada de forma que se consume un mol de electrones en el cátodo ($\nu_e = -1$) o se producen en el ánodo ($\nu_e = +1$). Esta ecuación establece que para cada mol de electrones que pasa, $|\nu_i|$ moles de A_i se producen o consumen. Si se pasa una cantidad de electricidad, $Q = It$, entonces el número de moles de A_i producidos o consumidos es

$$n_i = \frac{|\nu_i| Q}{F} = \frac{|\nu_i| It}{F},$$

donde $F = 96\,484{,}56$ C/mol. Si m_i es la masa de A_i producida o consumida y M_i es la masa molar, entonces

$$m_i = \frac{|\nu_i| M_i It}{F}. \tag{31.16}$$

La cantidad $|\nu_i|M_i$ define el «peso equivalente» de A_i. Por tanto, si un «equivalente» de electricidad pasa (96 485 coulombs), se produce o se consume un «equivalente» de cada sustancia de la reacción. La ecuación (31.16) expresa las dos leyes de Faraday. El uso de los «pesos equivalentes» está quedando anticuado (el SI no los reconoce); se prefiere ahora una formulación como la de la ecuación (31.16).

31.5 MEDICION DE LA CONDUCTIVIDAD EN SOLUCIONES ELECTROLITICAS

En la figura 31.2 se ilustra una celda simple de conductividad. En los extremos están colocados dos electrodos de platino. Estos suelen estar cubiertos con un depósito de platino finamente dividido, negro de platino, para eliminar algunos efectos de la electrólisis. La

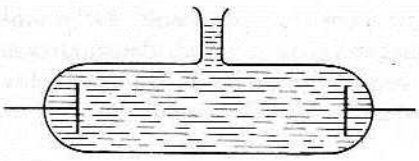


Fig. 31.2 Celda simple de conductividad.

celda se llena con la solución y la resistencia de la celda se mide mediante la colocación de ésta sobre un puente de Wheatstone para corriente alterna. La frecuencia de la corriente empleada es normalmente 1000 Hz.

Según la ecuación (31.7), la resistencia es

$$R = \frac{\rho l}{A} = \frac{l}{\kappa A},$$

dado que $\rho = 1/\kappa$. Para κ, obtenemos

$$\kappa = \frac{l}{RA}. \tag{31.17}$$

La constante de la celda $K = l/A$ depende de su forma geométrica; para celdas de diseño especial puede determinarse midiendo la distancia l entre los electrodos y el área A de éstos. En mediciones rutinarias, la constante de la celda se determina indirectamente midiendo su resistencia cuando contiene una solución estándar de conductividad conocida. Para este fin suelen utilizarse soluciones de KCl. En la tabla 31.3 se dan algunos valores de κ para soluciones de KCl.

Tabla 31.3
Conductividad de soluciones de KCl

g KCl/kg sln	Concentración $(\text{mol/dm}^3)_{0\,°C}$	κ/(S/m) 0 °C	κ/(S/m) 18 °C	κ/(S/m) 25 °C
71,1352	1	$6{,}517_6$	$9{,}783_8$	$11{,}134_2$
7,41913	0,1	$0{,}7137_9$	$1{,}1166_7$	$1{,}2856_0$
0,745263	0,01	$0{,}07736_4$	$0{,}12205_2$	$0{,}14087_7$

G. Jones y B. C. Bradshaw, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 1780 (1933).

Si R_s es la resistencia de una celda que contiene una solución de conductividad conocida κ_s, entonces

$$K = \frac{l}{A} = \kappa_s R_s, \tag{31.18}$$

de modo que, según la ecuación (31.17),

$$\kappa = \kappa_s\left(\frac{R_s}{R}\right). \tag{31.19}$$

En trabajos de precisión debe tenerse mucho cuidado de eliminar los efectos debidos a la electrólisis y a la variación de la temperatura. El control de la temperatura es un

problema particularmente difícil, debido a los efectos térmicos de la corriente. Debe emplearse agua de alta pureza (agua de conductividad), porque cualquier traza de impurezas puede producir variaciones sensibles en el valor de la conductividad de la solución. Hay que restar del valor medido en la solución la propia conductividad del agua.

31.6 MIGRACION DE IONES

Kohlrausch estableció que las soluciones electrolíticas obedecían exactamente la ley de Ohm, una vez eliminado el efecto de los productos de la electrólisis mediante el empleo de corriente alterna de alta frecuencia. Kohlrausch también demostró con datos experimentales que la conductividad de una solución podía estar compuesta de las contribuciones individuales de cada ion; esto se conoce como *ley de Kohlrausch de la migración independiente de iones.*

Considérese un electrólito con la fórmula $A_{\nu_+}B_{\nu_-}$ que se encuentra completamente disociado en ν_+ iones positivos y ν_- iones negativos.

$$A_{\nu_+}B_{\nu_-} \longrightarrow \nu_+ A^{z_+} + \nu_- B^{z_-}.$$

Sean $\tilde{N}_+$ y $\tilde{N}_-$ el número de iones positivos y negativos por metro cúbico, respectivamente. Sean sus velocidades v_+ y v_-, y sus cargas z_+e y z_-e. Entonces, por la ley fundamental de transporte [Ec. (30.11)], la densidad de corriente es

$$j = \tilde{N}_+ v_+ z_+ e + \tilde{N}_- v_- z_- e. \tag{31.20}$$

[Obsérvese que tanto la velocidad como la carga del ion negativo son de signo contrario a las del ion positivo. Sin embargo, el producto v_-z_-e tiene el mismo signo que el producto para el ion positivo, así que los términos se suman en la ecuación (31.20). Por conveniencia, tomaremos todas las cantidades positivas, ya que esto no afectará al resultado final.] Físicamente, la ecuación (31.20) establece que los efectos de los iones positivos moviéndose en una dirección y los iones negativos moviéndose en la otra, se suman para producir un flujo total de carga.

Si hay presentes $\tilde{c}$ moles del compuesto por metro cúbico, entonces la composición del compuesto requiere que

$$\tilde{N}_+ = \nu_+ \tilde{c} N_A \qquad \text{y} \qquad \tilde{N}_- = \nu_- \tilde{c} N_A.$$

Como $N_A e = F$, la expresión para j se convierte en

$$j = \tilde{c}F(\nu_+ z_+ v_+ + \nu_- z_- v_-). \tag{31.21}$$

Introduciendo las movilidades definidas en la ecuación (31.10), podemos escribir

$$j = \tilde{c}F(\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- z_- u_-)E. \tag{31.22}$$

Comparando esto con la ley de Ohm [Ec. (31.2)], tenemos para la conductividad

$$\kappa = \tilde{c}F(\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- z_- u_-). \tag{31.23}$$

Observamos que, en la primera aproximación, κ es proporcional a la concentración de

la solución, $\tilde{c}$. Las otras cantidades son todas constantes, excepto las movilidades u_+ y u_-, que dependen ligeramente de la concentración, alcanzando valores límite a medida que la concentración se hace cero.

Definimos la conductividad molar del electrólito por

$$\Lambda \equiv \frac{\kappa}{\tilde{c}}. \tag{31.24}$$

La conductividad molar es la conductividad que tendría la solución si hubiera un mol de la sustancia en un metro cúbico de solución. Combinando esta definición con la ecuación (31.23), obtenemos

$$\Lambda = \nu_+(z_+ F u_+) + \nu_-(z_- F u_-). \tag{31.25}$$

Las conductividades molares de los iones están definidas por

$$\lambda_+ \equiv z_+ F u_+ \qquad \text{y} \qquad \lambda_- \equiv z_- F u_-. \tag{31.26}$$

Entonces, podemos escribir

$$\Lambda = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-. \tag{31.27}$$

La ecuación (31.27) expresa la conductividad molar como la suma de las contribuciones independientes de cada tipo de ion presente; esta es la ley de Kohlrausch; esta ley es estrictamente correcta sólo si la solución electrolítica está infinitamente diluida, $\tilde{c} = 0$. Esto no es sorprendente, ya que los iones que tienen carga eléctrica deben influirse mutuamente, sobre todo, si se encuentran presentes en concentraciones apreciables. Por tanto, si Λ^∞ es la conductividad molar a dilución infinita, entonces la expresión para la ley de Kohlrausch es

$$\Lambda^\infty = \nu_+ \lambda_+^\infty + \nu_- \lambda_-^\infty. \tag{31.28}$$

En una mezcla de varios electrólitos, podemos generalizar la ecuación (31.23) a

$$\kappa = \sum_i \tilde{c}_i \lambda_i, \tag{31.29}$$

en la que $\tilde{c}_i$ es la concentración (mol/m^3) del i-ésimo ion, y $\lambda_i = z_i F u_i$ es su conductividad molar. La suma se efectúa sobre todos los iones presentes. Una aplicación importante de la ecuación (31.29) es tener en cuenta la ionización del disolvente como una contribución a la conductividad de la solución. Por ejemplo, en cualquier solución salina acuosa, la conductividad está dada por

$$\kappa = \tilde{c}_{H^+} \lambda_{H^+} + \tilde{c}_{OH^-} \lambda_{OH^-} + \tilde{c}_{sal}(\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-).$$

Si la concentración de la sal no es alta suficiente como para afectar la disociación del agua, entonces los dos primeros términos son simplemente la conductividad del agua pura, κ_w

$$\kappa_w = \tilde{c}_{H^+} \lambda_{H^+} + \tilde{c}_{OH^-} \lambda_{OH^-}. \tag{31.30}$$

Entonces

$$\kappa = \kappa_w + \tilde{c}_{sal}(\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-), \tag{31.31}$$

o bien

$$\Lambda_{sal} = \frac{\kappa - \kappa_w}{\tilde{c}_{sal}} = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- . \tag{31.32}$$

31.7 DETERMINACION DE Λ^∞

Kohlrausch encontró que la conductividad molar depende de la concentración del electrólito y que, en soluciones diluidas de electrólitos fuertes, esta dependencia puede expresarse por la ecuación

$$\Lambda = \Lambda^\infty - b\sqrt{c}, \tag{31.33}$$

donde Λ^∞ y b son constantes. Representando el valor de Λ en función de la raíz cuadrada de la concentración, obtenemos una línea recta para concentraciones bajas. La línea puede extrapolarse hasta $c = 0$ para obtener Λ^∞, el valor de Λ en dilución infinita.

La conductividad molar de electrólitos débiles desciende mucho más rápido con el aumento de la concentración de lo que prevé la ecuación (31.33). La figura 31.3 ilustra esquemáticamente el comportamiento comparativo del KCl y el ácido acético. Arrhenius sugirió que el grado de disociación de un electrólito estaba relacionado con la conductividad molar por

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty}. \tag{31.34}$$

Ostwald empleó esta relación junto con la ley de acción de masas para explicar la variación de la conductividad molar de los electrólitos débiles con la concentración. Consideremos la disociación del ácido acético:

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^- ;$$

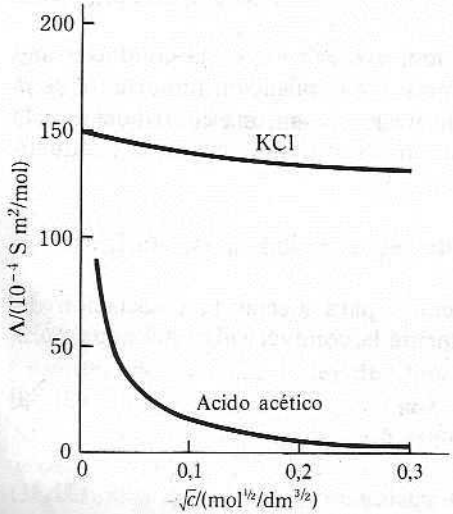


Fig. 31.3 Conductividad molar de electrólitos fuertes y débiles (c en mol/dm^3).

si el grado de disociación es α, entonces $c_{H^+} = c_{Ac^-} = \alpha c$, y $c_{HAc} = (1 - \alpha)c$. La constante de equilibrio es

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

Empleando $\alpha = \Lambda/\Lambda^\infty$, obtenemos

$$K = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda^\infty(\Lambda^\infty - \Lambda)} \tag{31.35}$$

como la relación entre Λ y c; la *ley de dilución de Ostwald*. Aplicando los valores de Λ a varias concentraciones y el valor de Λ^∞, se encontró que el lado derecho de la ecuación (31.35) es casi constante; en consecuencia, es una forma razonable de determinar el valor de la constante de disociación de un electrólito débil.

Para aplicar la ecuación (31.35) en la forma descrita, debe conocerse el valor de Λ^∞. La extrapolación usada para electrólitos fuertes no es aplicable en los débiles. Debido a la inclinación de la curva cerca de $c = 0$, cualquier valor extrapolado sería erróneo. Para obtener Λ^∞ para un electrólito débil, empleamos la ley de Kohlrausch. Tomando ácido acético como ejemplo, en dilución infinita, tenemos

$$\Lambda^\infty_{HAc} = \lambda^\infty_{H^+} + \lambda^\infty_{Ac^-}.$$

En cada lado de la ecuación añadimos la Λ^∞ de una sal de un ácido fuerte y una base fuerte, como el NaCl,

$$\Lambda^\infty_{HAc} + \Lambda^\infty_{NaCl} = \lambda^\infty_{H^+} + \lambda^\infty_{Cl^-} + \lambda^\infty_{Na^+} + \lambda^\infty_{Ac^-},$$

que puede expresarse en la forma

$$\Lambda^\infty_{HAc} + \Lambda^\infty_{NaCl} = \Lambda^\infty_{HCl} + \Lambda^\infty_{NaAc};$$

en consecuencia,

$$\Lambda^\infty_{HAc} = \Lambda^\infty_{HCl} + \Lambda^\infty_{NaAc} - \Lambda^\infty_{NaCl}. \tag{31.36}$$

Las conductividades molares del lado derecho pueden obtenerse por extrapolación de Λ en función de $c^{1/2}$, ya que todas las sustancias implicadas son electrólitos fuertes.

Un método alternativo para obtener K y Λ^∞ para un electrólito débil, utiliza un reordenamiento de la ecuación (31.35). Eliminando las fracciones y quitando los paréntesis, la ecuación (31.35) resulta

$$K\Lambda^{\infty 2} - K\Lambda\Lambda^\infty = c\Lambda^2.$$

Dividiendo cada término entre $K\Lambda^{\infty 2}\Lambda$ y transponiendo el segundo término al lado derecho de la ecuación, obtenemos

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^\infty} + \frac{c\Lambda}{K\Lambda^{\infty 2}}. \tag{31.37}$$

Si se grafica $1/\Lambda$ en función de $c\Lambda$, se obtiene una línea recta, con una ordenada al origen $1/\Lambda^\infty$ y una pendiente igual a $1/K\Lambda^{\infty 2}$. A partir de los valores de la pendiente y la ordenada al origen, pueden obtenerse los valores individuales de K y Λ^∞. Este método requiere sólo los datos de conductividad del electrólito débil.

Una vez propuesta la teoría de Arrhenius, se hizo un intento por adaptar todos los datos de conductancia a la ley de dilución de Ostwald. Pronto se vio que muchas sustancias no se ajustaban a esta ley. Estas sustancias son electrólitos *fuertes*, que están completamente disociados en iones. El análisis de la dependencia de la conductividad equivalente de electrólitos fuertes a la concentración se basa en los conceptos contenidos en la teoría de Debye-Hückel.

31.8 NUMEROS DE TRANSFERENCIA

La medición de la conductividad da la suma de las conductividades de los iones positivos y negativos. Para obtener los valores individuales de las conductividades iónicas, se necesita una medición adicional independiente. Antes de que Kohlrausch demostrase la ley de la migración independiente de los iones, era creencia común que cada ion contribuía al flujo de la corriente. En 1853, Hittorf desarrolló un método para medir la contribución de los iones individuales.

El número de transferencia de un ion se define como la fracción de corriente transportada por ese ion. Por la ecuación (31.29), la conductividad de una solución que contiene un número cualquiera de electrólitos es $\kappa = \Sigma_i \tilde{c}_i \lambda_i$; entonces, por definición, el número de transferencia del k-ésimo ion es

$$t_k = \frac{\tilde{c}_k \lambda_k}{\kappa} = \frac{\tilde{c}_k \lambda_k}{\sum_i \tilde{c}_i \lambda_i}. \tag{31.38}$$

El número de transferencia de un ion no es una propiedad simple del propio ion; depende de cuales son los otros iones que están presentes y de sus concentraciones relativas. Puede ver que la suma de los números de transferencia de todos los iones de la solución debe ser igual a uno.

En una solución que sólo contiene un electrólito, se deduce por la ecuación (31.38) que los números de transferencia, t_+ y t_-, están definidos por

$$t_+ = \frac{\nu_+ \lambda_+}{\Lambda} = \frac{\nu_+ \lambda_+}{\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-}; \qquad t_- = \frac{\nu_- \lambda}{\Lambda} = \frac{\nu_- \lambda_-}{\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-}. \tag{31.39}$$

Como es evidente, $t_+ + t_- = 1$. Si reemplazamos λ_+ y λ_- por los valores dados en la ecuación (31.26), obtenemos

$$t_+ = \frac{\nu_+ z_+ u_+}{\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- z_- u_-} \qquad \text{y} \qquad t_- = \frac{\nu_- z_- u_-}{\nu_+ z_+ u_+ + \nu_- z_- u_-}.$$

Pero la neutralidad eléctrica del compuesto requiere que $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$; por tanto, vemos que

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \qquad \text{y} \qquad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \tag{31.40}$$

Como las movilidades son proporcionales a las velocidades, $u = v/E$, también podemos escribir

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \qquad \text{y} \qquad t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-}. \tag{31.41}$$

Si se pasa en una solución un mol de carga eléctrica, entonces a través de cada plano perpendicular a la trayectoria de la corriente se transportan t_+ moles de carga por los iones positivos y t_- moles de carga por los iones negativos. Como cada mol de iones positivos transporta z_+ moles de carga, para pasar t_+ moles de carga se requiere el paso de t_+/z_+ moles de iones positivos. De forma similar, para pasar t_- moles de carga se requiere el paso de t_-/z_- moles de iones negativos.

31.8.1 Método de Hittort

Para ilustrar el método de Hittorf para medir la contribución de los iones individuales a la corriente, consideremos la celda de electrólisis mostrada en la figura 31.4. Supongamos que la solución contiene sulfato de cobre y que el ánodo es cobre. Examinamos los cambios que ocurren en cada compartimiento si pasa *un mol* de electricidad. Estos cambios se resumen en la tabla 31.4.

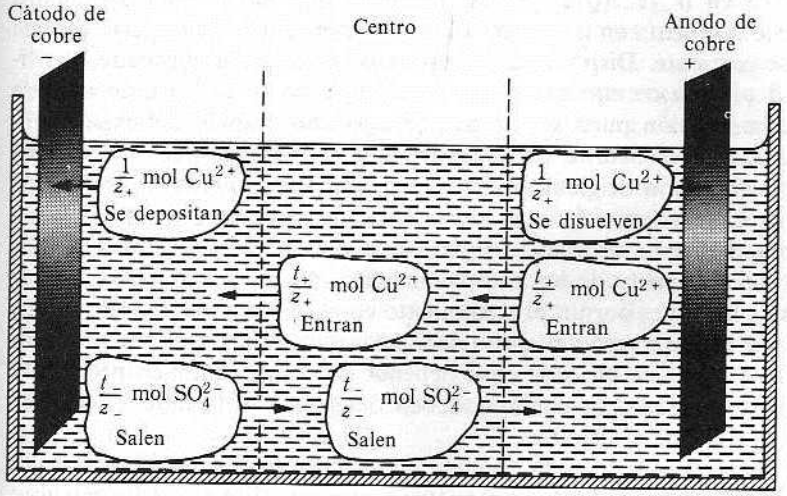


Fig. 31.4 Transferencia en una solución de $CuSO_4$ con electrodos de cobre.

Tabla 31.4

Compartimento catódico	Compartimento central	Compartimento anódico
Se depositan en el cátodo $(1/z_+)$ moles de Cu^{2+} Entran (t_+/z_+) moles de Cu^{2+} Salen (t_-/z_-) moles de de SO_4^{2-}	Salen (t_+/z_+) moles de Cu^{2+} de A Entran (t_+/z_+) moles de Cu^{2+} en B Entran (t_-/z_-) moles de SO_4^{2-} en A Salen (t_-/z_-) moles de SO_4^{2-} en B	Se disuelven del ánodo $(1/z_+)$ moles de Cu^{2+} Salen (t_+/z_+) moles de Cu^{2+} Entran (t_-/z_-) moles de SO_4^{2-}
Cambio neto	Cambio neto	Cambio neto
$(\Delta n_{Cu^{2+}})_c = (t_+/z_+) - (1/z_+)$ mol $= -(t_-/z_+)$ mol $(\Delta n_{SO_4^{2-}})_c = -(t_-/z_-)$ mol	$\Delta n_{Cu^{2+}} = 0$ $\Delta n_{SO_4^{2-}} = 0$	$(\Delta n_{Cu^{2+}})_a = (1/z_+) - (t_+/z_+)$ mol $= (t_-/z_+)$ mol $(\Delta n_{SO_4^{2-}})_a = (t_-/z_-)$ mol

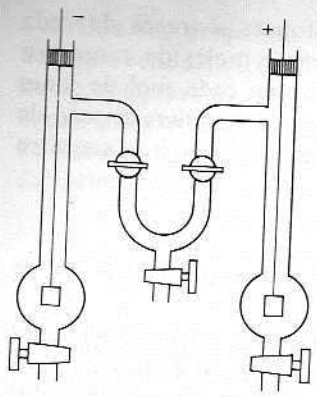


Fig. 31.5 Celda de Hittorf.

Si una cantidad Q de electricidad pasa, son Q/F moles, de manera que todos los cambios están multiplicados por Q/F. En este experimento, la cantidad de $CuSO_4$ en el compartimiento catódico disminuye en $(t_-/z_+)(Q/F)$ moles, mientras que en el compartimiento anódico, el número de moles aumenta en $(t_-/z_+)(Q/F)$. La concentración en la parte central no cambia por el paso de corriente. Disponiendo el aparato en la forma adecuada, los límites indicados en A y B pueden reemplazarse por llaves de paso (Fig. 31.5), de manera que las tres porciones de la solución puedan sacarse por separado después del experimento. El peso y concentración del electrólito de cada porción se mide después del experimento. Conociendo la concentración original, podemos calcular los cambios en el número de moles del electrólito de cada compartimiento. El análisis de la parte central se utiliza como prueba para determinar si se ha producido algún efecto de interferencia. Los cambios en los números de moles del electrólito de los compartimientos puede relacionarse con los números de transferencia de los iones por un procedimiento como el descrito anteriormente. No es posible escribir una fórmula general que relacione los cambios con los números de transferencia, ya que lo que ocurra en cada caso depende del efecto químico producido por las reacciones en los electrodos. Los cambios deben detectarse utilizando el método anterior para cada combinación de electrodos.

El experimento de Hittorf está sujeto en la práctica a muchas dificultades. El desarrollo de un gradiente de concentración por el flujo de corriente causa una difusión del electrólito de las regiones de mayor concentración a las de menor concentración. Esto tiende a neutralizar el efecto que va a medirse; para reducir la difusión, el experimento no debe realizarse durante un periodo de tiempo muy largo. Por otra parte, si el tiempo es corto, los cambios de concentración son insignificantes porque debe usarse una corriente pequeña. Si se emplean corrientes altas, tienen lugar efectos térmicos desiguales y producen convección en la solución; esto mezcla la solución de nuevo. Además de todo esto, las diferencias de densidad que se desarrollan por las diferencias de concentración entre las partes de la solución también pueden producir convección. A pesar de todas estas dificultades, se pueden efectuar mediciones razonablemente buenas de los números de transferencia empleando el método de Hittorf. Se presentan dificultades de interpretación debido a que los iones están solvatados y en su movimiento transportan disolvente de un compartimiento a otro. Volveremos sobre este tema en la sección 31.11.

31.8.2 El método de la frontera móvil

El método de la frontera móvil para medir los números de transferencia ha alcanzado gran perfección. En la figura 31.6 se ilustra un diagrama esquemático del aparato. Consta

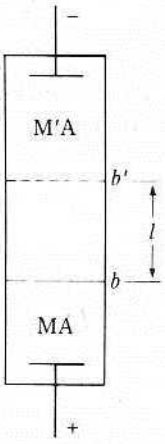


Fig. 31.6 El método de la frontera móvil.

de un tubo con dos electrodos fijos en los extremos que contiene dos soluciones con un ion en común: uno de un compuesto M'A y otro de un compuesto MA. El sistema está dispuesto de forma de garantiza una frontera nítida entre las soluciones; la posición de la frontera de visible gracias a la diferencia en el índice de refracción de las soluciones o, en algunos casos, a la diferencia de color. Para evitar el mezclado y la destrucción de la frontera, la solución más densa se coloca debajo de la menos densa. Supongamos que la frontera entre las dos soluciones se encuentra inicialmente en b, y que se pasan Q/F moles de carga. El ion M^{z+} porta $(t_+/z_+)(Q/F)$ moles de carga más allá del plano en b. La frontera debe moverse lo suficiente (hasta b') como para que puedan acomodarse $(t_+/z_+)(Q/F)$ moles del electrólito en el volumen entre b y b'. Si l es la longitud entre b y b', y a es el área de la sección transversal del tubo, entonces el volumen desplazado es la. Si $\tilde{c}$ es la concentración de MA en mol/m^3, el número de moles que puede contener la es $\tilde{c}la$; pero éste es simplemente el número de moles que pasan el plano en b. Por tanto, $\tilde{c}la = (t_+/z_+)(Q/F)$, de forma que

$$\frac{t_+}{z_+} = \frac{\tilde{c}laF}{Q}, \tag{31.42}$$

que supone que el volumen desplazado, la, es pequeño comparado con el volumen total de la solución de MA; en trabajos de precisión debe aplicarse una corrección.

El método de la frontera móvil ofrece datos más precisos sobre los números de transferencia que el método de Hittorf; es experimentalmente más manejable. Las dificultades consisten en establecer una frontera nítida, en evitar corrientes de convección y en el calentamiento excesivo por la corriente. No obstante, una vez establecida la frontera, el flujo de corriente la hace más nítida, haciendo que ésta sea una dificultad menor. Las concentraciones relativas de los dos solutos son importantes en el mantenimiento de la frontera nítida. El ion que se mueve más velozmente, M' en este ejemplo, no se adelanta en más de unos cuantos diámetros atómicos, ya que desarrolla una diferencia de potencial en un sentido que lo retarda; en el estado estacionario, los dos iones se mueven con la misma velocidad, pero M' se encuentra siempre un poco más adelante que M.

Las medidas del número de transferencia se hacen sobre diversas concentraciones del electrólito; la gráfica de t en función de $c^{1/2}$ es lineal en soluciones diluidas y puede extrapolarse hasta $c = 0$ para obtener el valor del número de transferencia a dilución infinita, t^∞.

31.9 CONDUCTIVIDADES IONICAS MOLARES

Una vez que se han realizado las medidas de los números de transferencia puede calcularse el valor de las conductividades iónicas molares de los iones aplicando la ecuación (31.39)

$$\nu_+ \lambda_+^\infty = t_+^\infty \Lambda^\infty, \qquad \text{y} \qquad \nu_- \lambda_-^\infty = (1 - t_+^\infty)\Lambda^\infty.$$

En la tabla 31.5 se dan valores de λ_+^∞ y λ_-^∞ para algunos iones.

Tabla 31.5
Conductividades molares límite de los iones a 25 °C; $\lambda^\infty/10^{-4}$ S m²/mol

Ion	λ^∞	$\frac{\lambda^\infty}{z^2}$	Ion	λ^∞	$\frac{\lambda^\infty}{z^2}$
H^+	349,81	349,81	OH^-	198,3	198,3
Li^+	38,68	38,68	F^-	55,4	55,4
Na^+	50,10	50,10	Cl^-	76,35	76,35
K^+	73,50	73,50	Br^-	78,14	78,14
Rb^+	77,81	77,81	I^-	76,84	76,84
Cs^+	77,26	77,26	NO_3^-	71,46	71,46
Ag^+	61,90	61,90	ClO_3^-	64,6	64,6
NH_4^+	73,55	73,55	BrO_3^-	55,74	55,74
$(CH_3)_4N^+$	44,92	44,92	IO_3^-	40,54	40,54
$(C_2H_5)_4N^+$	32,66	32,66	ClO_4^-	67,36	67,36
$(C_3H_7)_4N^+$	23,42	23,42	IO_4^-	54,55	54,55
Be^{2+}	90	22,5	HCO_3^-	44,50	44,50
Mg^{2+}	106,10	26,52	$HCOO^-$	54,59	54,59
Ca^{2+}	119,00	29,75	CH_3COO^-	40,90	40,90
Sr^{2+}	118,90	29,72	CH_2BrCOO^-	39,22	39,22
Ba^{2+}	127,26	31,82	$(NO_2)_3C_6H_2O^-$	30,39	30,39
Cu^{2+}	107,2	26,80	SO_4^{2-}	160,04	40,01
Zn^{2+}	105,6	26,40	$C_2O_4^{2-}$	148,30	37,08
Co^{2+}	110	27,5	CO_3^{2-}	138,6	34,65
Pb^{2+}	139,0	34,75	$Fe(CN)_6^{3-}$	302,7	33,63
La^{3+}	209,1	23,23	$P_3O_9^{3-}$	250,8	27,87
Ce^{3+}	209,4	23,26	$Fe(CN)_6^{4-}$	442,0	27,63
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	305,7	33,97	$P_4O_{12}^{4-}$	374,8	23,43
$[Ni_2tri\text{-}en_3]^{4+}$	210,0	13,13	$P_2O_7^{4-}$	383,6	23,98
$[Co_2tri\text{-}en_3]^{6+}$	412,2	11,45	$P_3O_{10}^{5-}$	545	21,8

Con permiso de R. A. Robinson y R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2.ª ed. (revisada), Butterworths, Londres, 1959.

31.10 APLICACIONES DE LAS MEDICIONES DE CONDUCTANCIA

31.10.1 Determinación del producto iónico del agua

El producto iónico del agua es $K_w = a_{H^+} a_{OH^-}$. Como en el agua pura las concentraciones de los iones son extremadamente pequeñas, podemos considerar que las actividades son iguales a las concentraciones de las especies presentes; entonces $K_w = (\tilde{c}_{H^+}/\tilde{c}^\circ)(\tilde{c}_{OH^-}/\tilde{c}^\circ)$. En el agua pura, $\tilde{c}_{H^+} = \tilde{c}_{OH^-} = \tilde{c}^\circ K_w^{1/2}$.

La conductividad del agua pura κ_w está relacionada con las concentraciones por medio de la ecuación

$$\kappa_w = \tilde{c}_{H^+}\lambda_{H^+} + \tilde{c}_{OH^-}\lambda_{OH^-},$$

que se convierte en

$$\kappa_w = \tilde{c}^\circ K_w^{1/2}(\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-}).$$

Las concentraciones son tan bajas que pueden utilizarse los valores de las conductividades iónicas a dilución infinita (véase Tabla 31.5). Entonces $\lambda^\infty_{H^+} + \lambda^\infty_{OH^-} = 548{,}1 \times 10^{-4}$ S m^2/mol. El valor de κ_w a 25 °C obtenido por Kohlrausch y Heydweiller (1894) es $5{,}5 \times 10^{-6}$ S/m. Utilizando este valor, para K_w obtenemos

$$K_w = \left[\frac{\kappa_w}{\tilde{c}^\circ(\lambda_{H^+} + \lambda_{OH^-})}\right]^2 = \left[\frac{5{,}5 \times 10^{-6}\ \text{S/m}}{(1000\ \text{mol/m}^3)(548{,}1 \times 10^{-4}\ \text{S m}^2/\text{mol})}\right]^2 = 1{,}01 \times 10^{-14}.$$

Los mejores valores de K_w se obtienen a partir de mediciones de potenciales de celdas electroquímicas, y estos concuerdan bien con los mejores valores de las mediciones de conductividad. A 25 °C, el mejor valor de K_w es $1{,}008 \times 10^{-14}$. Los valores de K_w a varias temperaturas se muestran en la tabla 31.6. Debe observarse la variación con la temperatura.

Tabla 31.6
Producto iónico del agua

t/°C	0	10	20	25	30	40	50	60
$K_w/10^{-14}$	0,1139	0,2920	0,6809	1,008	1,469	2,919	5,474	9,614

Publicado con permiso de H. S. Harned y B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, 3.ª ed. Reinhold Publishing Corp., Nueva York, 1958.

31.10.2 Determinación de productos de solubilidad

Otra aplicación de las mediciones de la conductancia está en la determinación de la solubilidad de una sal ligeramente soluble. Por ejemplo, una solución saturada de cloruro de plata tiene una conductividad expresada por

$$\kappa = \tilde{c}_{Ag^+}\lambda_{Ag^+} + \tilde{c}_{Cl^-}\lambda_{Cl^-} + \tilde{c}_{H^+}\lambda_{H^+} + \tilde{c}_{OH^-}\lambda_{OH^-}.$$

Si la sal se disuelve sólo muy poco, la ionización del agua se verá muy poco afectada por la presencia de la sal, y los últimos dos términos de la ecuación son simplemente la conductividad del agua. En consecuencia,

$$\kappa - \kappa_w = \tilde{c}_{Ag^+}\lambda_{Ag^+} + \tilde{c}_{Cl^-}\lambda_{Cl^-}.$$

Si $\tilde{s}$ es la solubilidad en moles por metro cúbico, entonces $\tilde{s} = \tilde{c}_{Ag^+} = \tilde{c}_{Cl^-}$. De esta manera,

$$\kappa - \kappa_w = \tilde{s}(\lambda_{Ag^+} + \lambda_{Cl^-}).$$

Si la solución es muy diluida, pueden utilizarse los valores de λ^∞ dados en la tabla 31.5; entonces

$$\tilde{s} = \frac{\kappa - \kappa_w}{\Lambda^\infty_{AgCl}}.$$

La constante del producto de solubilidad está dada por $K_{ps} = a_{Ag^+} a_{Cl^-}$. Si la solución está suficientemente diluida como para permitirnos considerar los coeficientes de actividad iguales a la unidad, tendremos $K_{ps} = (\tilde{s}/c^\circ)^2$. En el caso de AgCl, $\kappa - \kappa_w = 1{,}802 \times 10^{-4}$ S/m, de manera que

$$K_{ps} = \left[\frac{1{,}802 \times 10^{-4}\ \text{S/m}}{(1000\ \text{mol/m}^3)(138{,}27 \times 10^{-4}\ \text{S m}^2/\text{mol})}\right]^2 = 1{,}698 \times 10^{-10}.$$

Este valor concuerda muy bien con el obtenido a partir de las mediciones del potencial de celda.

31.10.3 Valoraciones (o titulaciones) conductimétricas

La variación de la conductancia de una solución durante una valoración puede servir como un método útil para seguir el curso de una reacción. Consideremos una solución de un ácido fuerte, HA, a la cual se añade una solución de una base fuerte, MOH. Se produce la reacción

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O.$$

Por cada equivalente de MOH añadido, se elimina un equivalente de H^+. Efectivamente, el ion H^+ de mayor movimiento es sustituido por el de menor movimiento, M^+, y disminuye la conductancia de la solución; este fenómeno continúa hasta que se alcanza el punto de equivalencia; en este punto tenemos una solución de la sal MA. Si añadimos más base, aumenta la conductancia de la solución, ya que se añaden más iones y la reacción ya no consume un apreciable número de éstos. En consecuencia, en la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte, la conductancia alcanza un mínimo en el punto de equivalencia. Este mínimo puede usarse en vez de un colorante indicador para determinar el punto final de la valoración. En la figura 31.7 aparece una gráfica esquemática de la conductancia de la solución contra el número de mililitros de la base añadida. Este método es aplicable a cualquier valoración que implique un cambio notable de la conductividad en el punto de equivalencia.

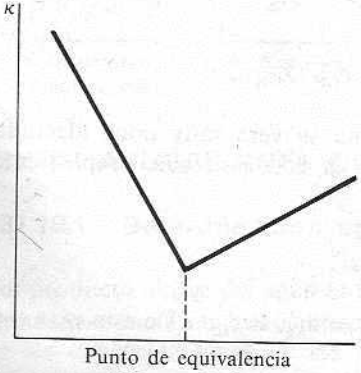


Fig. 31.7 Valoración conductimétrica de un ácido fuerte con una base fuerte.

Considérese la valoración de una solución de nitrato de plata con cloruro de sodio. En la reacción de precipitación $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$, el ion sodio reemplaza al ion plata en la solución. En sí mismo, esto produce poco cambio en la conductancia, de forma que la gráfica de la conductancia en función del número de mililitros de valorante es casi horizontal. Sin embargo, después de pasar el punto de equivalencia, la conductancia aumenta marcadamente debido a los iones adicionales. El punto final puede determinarse fácilmente.

La ecuación para la conductancia es sencilla, y para el caso de la valoración ácido-base está dada por

$$\kappa = \tilde{c}_{H^+}\lambda_{H^+} + \tilde{c}_{A^-}\lambda_{A^-} + \tilde{c}_{M^+}\lambda_{M^+} + \tilde{c}_{OH^-}\lambda_{OH^-},$$

donde las concentraciones están en moles por metro cúbico. Utilizando esta ecuación y conociendo las concentraciones de las soluciones de ácido (HA) y de la base (MOH), podemos calcular fácilmente la conductancia de la solución como una función del volumen añadido.

31.11 LEY DE STOKES

La interpretación más simple de los valores de las conductividades se obtiene si imaginamos un sólo ion sumergido en un fluido y sujeto a un campo eléctrico. El único retraso que experimenta el ion se debe a la viscosidad del fluido. Si el ion es una esfera de radio r_i, la fuerza de fricción que se opone a este movimiento está dada por la ley de Stokes:

$$f = 6\pi\eta r_i v_i, \tag{31.43}$$

donde η es el coeficiente de viscosidad del medio, y v_i es la velocidad del ion. Equilibramos esto con la fuerza eléctrica que actúa sobre el ion, $z_i eE$:

$$z_i eE = 6\pi\eta r_i v_i.$$

De esta ecuación obtenemos la movilidad,

$$u_i = \frac{v_i}{E} = \frac{z_i e}{6\pi\eta r_i}. \tag{31.44}$$

Combinando este resultado con la definición de conductividad iónica, $\lambda_i = z_i F u_i$, obtenemos

$$\lambda_i = \frac{Fez_i^2}{6\pi\eta r_i}, \tag{31.45}$$

que es el valor predicho por la ley de Stokes para la conductividad iónica molar. La conductividad molar de un electrólito está dada por $\Lambda = \nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_-$, de forma que

$$\Lambda = \frac{Fe}{6\pi\eta}\left(\frac{\nu_+ z_+^2}{r_+} + \frac{\nu_- z_-^2}{r_-}\right). \tag{31.46}$$

Es ilustrativo comparar las predicciones de la ecuación (31.45) con los valores de λ_i en la tabla 31.5. Primero notamos la proporcionalidad de λ_i con z_i^2. Si dividimos cada uno de los valores de λ_i para los iones polivalentes entre z_i^2, obtenemos números comparables

con los valores de los iones monovalentes grandes. Por ejemplo, $\lambda^\infty(Mg^{++})/(2)^2 = 26{,}52 \times 10^{-4}$ S m^2/mol, valor que está entre $\lambda^\infty/(1)^2 = 32{,}66 \times 10^{-4}$ S m^2/mol para el $(C_2H_5)_4N^+$ y $\lambda^\infty/(1)^2 = 23{,}42 \times 10^{-4}$ S m^2/mol para el $(C_3H_7)_4N^+$. Estos dos iones cuaternarios de amonio son bastante grandes. Como la viscosidad del agua es la misma en todos los casos, el único factor que permanece es el radio del ion. Podemos concluir que el radio del ion magnesio es comparable con el de los iones cuaternarios de amonio grandes.

Análogamente, si comparamos la conductividad de los iones de metales alcalinos (véase Tabla 31.5), a la luz de la ecuación (31.45), estaríamos forzados a concluir que el radio del ion litio es mayor que el radio del ion cesio. Como el radio cristalográfico del ion litio es mucho menor que el del ion cesio, esto indica la dificultad de interpretar λ_i por la ley de Stokes.

La única cantidad del lado derecho de la ecuación (31.46) que depende del medio es η, así que para un ion dado en diferentes disolventes deberíamos tener la relación $\lambda_i\eta = $ constante, que es la regla de Walden. En especial, a dilución infinita,

$$\lambda_i^\infty \eta_0 = \text{constante}, \tag{31.47}$$

donde η_0 es el coeficiente de viscosidad para el disolvente puro. Si comparamos el producto $\lambda_i^\infty\eta_0$ para un ion específico en distintos disolventes, encontramos que el producto es constante sólo para iones relativamente grandes como el ion tetrametil amonio, $(CH_3)_4N^+$, y el ion picrato, $C_6H_2(NO_2)_3O^-$. La constancia del producto $\lambda_i^\infty\eta_0$ para estos iones es muy buena. Si excluimos al agua, la constancia del producto $\lambda_i^\infty\eta_0$ para iones pequeños es sólo regular, siendo quizás un 20 % del promedio.

La dificultad con los iones pequeños surge del hecho de que los iones se encuentran solvatados. Un ion está unido a moléculas de disolvente que son acarreadas por el ion a medida que éste se mueve. El radio efectivo de los iones es, por tanto, más grande que su radio cristalográfico y es diferente en cada disolvente. La cantidad de disolvente unido al ion es menor para iones más grandes (pues el campo eléctrico debido al propio ion es más pequeño), así que el radio efectivo es prácticamente el mismo para diferentes disolventes; en consecuencia, la regla de Walden es más precisa para iones grandes. Si se incluye al agua en los disolventes que se están comparando, el producto $\lambda\eta$ en el agua suele ser bastante diferente que para los otros, indicando una mayor solvatación del agua. Si se comparan las conductividades en H_2O y en D_2O, los productos $\lambda\eta$ son casi iguales.

El transporte del agua por los iones fue medido por primera vez por Washburn. Utilizando el método de Hittorf, se añade una sustancia de referencia como azúcar o urea a la solución. Presumiblemente, la sustancia de referencia no se mueve en el campo, y el transporte del disolvente puede calcularse a partir del análisis de la solución en los tres compartimientos. Si se supone un valor para el número de moléculas de agua unidos a un ion, puede calcularse el valor del número unido a otro ion. En la actualidad se prefieren otros métodos para determinar los números de hidratación, por ejemplo, a partir de mediciones del volumen molar parcial de la sal en la solución. Los diferentes métodos son interiormente compatibles, pero con frecuencia no concuerdan bien unos con otros. En general, se supone que los iones negativos no están hidratados. Entonces, los números de hidratación son, aproximadamente: Li^+, 6; Na^+, 4; K^+, 2; Rb^+, 1.

31.12 CONDUCTIVIDADES DE LOS IONES HIDROGENO E HIDROXILO

Los datos de la tabla 31.5 muestran también que las conductividades molares del ion hidrógeno y del ion hidroxilo son mucho mayores que las de otros iones. En tanto que

los otros iones se mueven como esferas que pasan a través de un medio viscoso, los valores tan grandes de las conductividades iónicas molares observadas para el H^+ y el OH^- se han explicado desde el punto de vista de la transferencia de un protón de una especie a otra. Para la conducción del ion H^+ tenemos el esquema mostrado en la figura 31.8. Un protón se transfiere del ion H_3O^+ a una molécula de agua adyacente, convirtiendo a la molécula de agua en un ion H_3O^+. El proceso se repite, el ion H_3O^+ recientemente formado transfiere un protón a la siguiente molécula de agua, y así sucesivamente. La ocurrencia de este proceso deja a la molécula de agua en una orientación desfavorable; para que el proceso ocurra de nuevo, deben rotar 90°. El estado inicial se muestra en la figura 31.8(a), una etapa intermedia en la figura 31.8(b), y el estado final en la figura 31.8(c). El proceso análogo para el ion hidroxilo se muestra en la figura 31.9.

El proceso de la transferencia de un protón resulta en la transferencia más rápida de carga positiva de una región de la solución a otra de lo que sería posible si el ion H_3O^+ tuviera que desplazarse a través de la solución como deben hacerlo otros iones. Por esta razón, también las conductividades de los iones H^+ y OH^- no están relacionadas con la viscosidad de la solución.

*31.13 DEPENDENCIA DE LAS CONDUCTIVIDADES IONICAS DE LA TEMPERATURA

Las conductividades iónicas aumentan marcadamente con el aumento en la temperatura. Para iones diferentes de H^+ y OH^-, este aumento se debe principalmente a la disminución de la viscosidad del medio. En soluciones acuosas en el intervalo de 0 a 100 °C, el cambio en las conductividades molares de iones diferentes de H^+ y OH^- tienen un promedio aproximado del 2% por grado. Las conductividades de H^+ y OH^- tienen coeficientes de temperatura más grandes (alrededor del 14% y 16%, respectivamente) debido a la diferencia en el mecanismo de la conducción. La disminución en las conductividades iónicas con el aumento en la presión también se debe principalmente al aumento de la viscosidad con la presión.

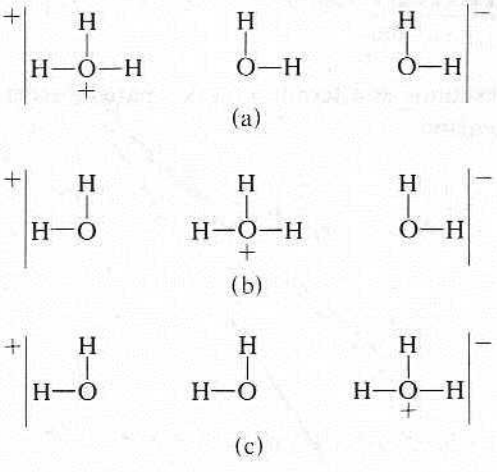


Fig. 31.8 Mecanismo de conducción del ion hidrógeno.

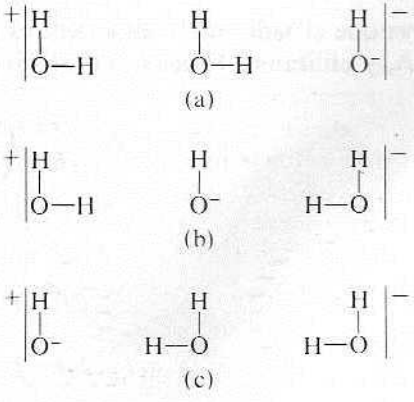


Fig. 31.9 Mecanismo de conducción del ion hidroxilo.

*31.14 ECUACION DE ONSAGER

Si la solución del electrólito no es infinitamente diluida, el ion se retrasa en su movimiento debido a la atracción eléctrica entre los iones de signo opuesto *(efecto de asimetría)*, y debido a que los iones positivos y negativos se mueven en direcciones opuestas cada uno de ellos acarreando disolvente *(efecto electroforético)*. Ambos efectos se intensifican a medida que aumenta la concentración del electrólito, de manera que las fuerzas retardadoras aumentan y la conductividad disminuye.

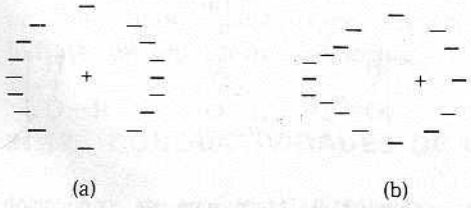
La teoría de Debye-Huckel de soluciones iónicas, proporciona el concepto de atmósfera iónica que rodea cada ion. En ausencia de un campo aplicado, esta atmósfera puede imaginarse como una esfera de carga opuesta de radio $r_a = 1/\varkappa$, la longitud de Debye. En ausencia de un campo (véase Fig. 31.10a), la atmósfera se encuentra distribuida simétricamente alrededor del ion, de manera que no ejerce una fuerza neta sobre él. En presencia de un campo (véase Fig. 31.10b), a medida que el ion se mueve en una dirección, la atmósfera no tiene tiempo de ajustarse para permanecer distribuida esféricamente alrededor del ion, y se retarda. Como resultado, el ion se retarda en su movimiento debido a la atmósfera, que no puede seguir la marcha. El efecto de la atmósfera iónica es menor cuando $1/\varkappa$ es grande, esto es, cuando la atmósfera está lejos; menos en disolventes de constante dieléctrica grande, ya que la fuerza entre los iones diminuye con una constante dieléctrica elevada; y menos cuando kT es grande, ya que un aumento en la temperatura produce una atmósfera menos coherente. El efecto de asimetría reduce Λ en un término de la forma (para electrólitos univalentes), $B\Lambda^\infty c^{1/2}$. La constante $B = 8{,}20 \times 10^5/(\epsilon_r T)^{3/2}$, donde ϵ_r es la constante dieléctrica del disolvente.

El efecto electroforético procede del movimiento de la atmósfera en la dirección opuesta a la del ion. Tanto la atmósfera como el ion atraen disolvente con ellos, y ambos están, de hecho, nadando contra la corriente de disolvente atraída por los movimientos mutuos. Este retraso es menor en disolventes muy viscosos, ya que el movimiento de la atmósfera y del ion se retarda. La expresión para el retardo electroforético tiene la forma, para electrólitos univalentes, $Ac^{1/2}$, donde $A = 8{,}249 \times 10^{-4}/(\epsilon_r T)^{1/2}\eta$, donde η es el coeficiente de viscosidad del disolvente. Cuando el retardo electroforético se escribe con detalle, se parece a la ecuación (31.46); tiene la forma

$$\frac{Fe}{6\pi\eta}\left(\frac{v_+ z_+^2}{r_a} + \frac{v_- z_-^2}{r_a}\right) = \frac{Fe(v_+ z_+^2 + v_- z_-^2)\varkappa}{6\pi\eta},$$

ya que el radio de la atmósfera es $r_a = 1/\varkappa$. Si restamos este término de Λ^∞ para obtener Λ, y utilizamos la ecuación (31.46) para Λ^∞, obtenemos

$$\Lambda = \frac{Fe}{6\pi\eta}\left(\frac{v_+ z_+^2}{r_+} - \frac{v_+ z_+^2}{r_a} + \frac{v_- z_-^2}{r_-} - \frac{v_- z_-^2}{r_a}\right).$$



(a) (b)

Fig. 31.10 Efecto de asimetría. (a) Sin campo. (b) Con campo.

Esta ecuación implica que el efecto del movimiento de la atmósfera es aumentar el radio efectivo de cada ion a

$$(r_+)_{ef} = r_+\left(1 + \frac{r_+}{r_a - r_+}\right) \qquad \text{y} \qquad (r_-)_{ef} = r_-\left(1 + \frac{r_-}{r_a - r_-}\right).$$

A medida que el radio de la atmósfera disminuye, el radio efectivo del ion aumenta, y el movimiento del ion se desacelera.

La expresión final para Λ, que incluye el efecto de asimetría y el efecto electroforético, es (para electrólitos univalentes)

$$\Lambda = \Lambda^\infty - \left[\frac{8{,}249 \times 10^{-4}}{(\epsilon_r T)^{1/2}\eta} + \frac{8{,}20 \times 10^5 \Lambda^\infty}{(\epsilon_r T)^{3/2}}\right]\sqrt{c}, \tag{31.48}$$

que es la ecuación de Onsager y suele abreviarse a

$$\Lambda = \Lambda^\infty - (A + B\Lambda^\infty)\sqrt{c}, \tag{31.49}$$

donde c es la concentración en mol/l. Para verificar la ecuación (31.48) debe observarse si la pendiente límite de una gráfica de los valores experimentales de Λ contra $c^{1/2}$ tiene el valor predicho por la ecuación. Una comparación de los datos con los valores predichos por la ecuación de Onsager para varias sales en agua se muestra en la figura 31.11. La concordancia es usualmente excelente en soluciones muy diluidas, hasta 0,02 molar. En soluciones más concentradas, la conductividad suele ser más alta de lo que podríamos predecir por la ecuación de Onsager.

*31.15 CONDUCTANCIA A CAMPOS ALTOS Y FRECUENCIAS ALTAS

El concepto de atmósfera iónica está también respaldado por el efecto de Wien y el efecto de Debye-Falkenhagen. A campos muy altos, $E > 10^7$ V/m, se observa un aumento de la conductividad (efecto de Wien), resultado del hecho de que se requiere un tiempo finito (el tiempo de relajación) para que se forme la atmósfera alrededor del ion. A campos

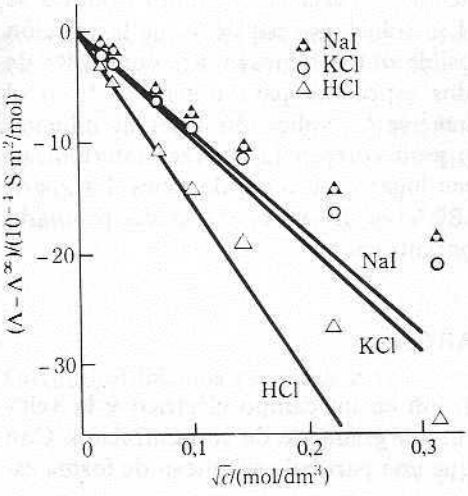


Fig. 31.11 Comprobación de la ecuación de Onsager. Las líneas son las pendientes límites.

muy altos, el ion se mueve tan rápido que pierde efectivamente su atmósfera; la atmósfera no tiene tiempo para formarse y, por tanto, no puede retardar al ion. El efecto de asimetría desaparece y la conductancia aumenta.

Por la misma razón, la conductividad aumenta a frecuencias altas, 3×10^6 Hz (efecto de Debye-Falkenhagen). El ion cambia su dirección de movimiento con tanta rapidez que la atmósfera, más lenta, no puede ajustarse y seguir el movimiento del ion. El ion se mueve como si no tuviera atmósfera, y la conductividad aumenta. A altas frecuencias, tanto el efecto de asimetría como el efecto electroforético están ausentes.

*31.16 CONDUCTANCIA EN DISOLVENTES NO ACUOSOS

Los principios que gobiernan la conductividad en disolventes no acuosos son los mismos, por supuesto, que para soluciones acuosas. La dependencia de la conductividad con la viscosidad del disolvente se trató en la sección 31.11. Sin embargo, en disolventes que tienen constantes dieléctricas bajas, hay una disminución del grado de disociación de muchas sustancias. Los electrólitos que se disocian completamente en agua, pueden disociarse sólo en parte en un disolvente con constante dieléctrica baja. El ácido clorhídrico se disocia completamente en el agua; el HCl es un ácido «fuerte». En alcohol etílico, sin embargo, el HCl es un ácido «medianamente fuerte», con una constante de disociación de alrededor de $1{,}5 \times 10^{-2}$.

Supongamos que comparamos la energía de interacción de dos iones que tienen cargas $+ze$ y $-ze$ a una distancia r en un medio de constante dieléctrica ϵ_r. Esta energía es

$$V = -\frac{z^2e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}. \tag{31.50}$$

Si ϵ_r es grande (en H_2O, $\epsilon_r \approx 80$), los iones deben acercarse antes de que la energía de interacción sea apreciable. Si escogemos al alcohol etílico ($\epsilon_r \approx 24$), entonces a la misma distancia de acercamiento, la energía de interacción será $\frac{80}{24} = 3{,}3$ veces mayor o, puesto de otra manera, la energía de interacción se hace apreciable a una distancia 3,3 veces mayor que en el agua. Como resultado, ya que la mayoría de los disolventes presentan constantes dieléctricas mucho menores que la del agua, los efectos debidos a la interacción iónica son mucho mayores que en el agua.

La interacción iónica grande hace que la ecuación de Onsager sea inútil (todavía se la supone correcta) para extrapolar y obtener Λ^∞. Las soluciones para las que la relación de Onsager es válida son tan diluidas que no es posible obtener mediciones confiables de su conductividad. En este caso, se utilizan métodos especiales para obtener Λ^∞. Si el electrólito se disocia débilmente, entonces puede obtenerse Λ^∞ aplicando la ley de dilución de Ostwald, modificándola en trabajos de precisión para corregir las fuerzas interiónicas.

En disolventes de constante dieléctrica baja, tiene lugar asociación de iones. La aparición de pares iónicos A^+B^- y tercias iónicas $A^+B^-A^+$ y $B^-A^+B^-$ da como resultado una variación rápida de la conductividad con la concentración.

*31.17 DIFUSION Y TRANSPORTE DE CARGA

Existe una relación íntima entre la movilidad de un ion en un campo eléctrico y la velocidad a la cual un ion se difunde bajo la influencia de un gradiente de concentración. Con fundamentos termodinámicos generales, esperamos que una partícula se mueva de forma es-

pontánea desde una región de potencial químico alto a una de potencial químico bajo. La fuerza impulsora de este movimiento es el gradiente negativo del potencial químico; la velocidad de la partícula es proporcional a esta fuerza. Considerando el caso unidimensional, para el que el gradiente se encuentra en la dirección x, para la velocidad de la partícula, v_i, escribimos

$$v_i = \tilde{u}_i\left(-\frac{\partial(\tilde{\mu}_i/N_A)}{\partial x}\right)_{T,p} \tag{31.51}$$

Como el ion está cargado eléctricamente, en esta ecuación utilizamos el potencial *electroquímico*, $\tilde{\mu}_i$, Dividimos entre N_A para obtener la fuerza que actúa sobre una sola partícula. El factor de proporcionalidad, $\tilde{u}_i$, es una movilidad generalizada; es la velocidad alcanzada por el ion con un valor unitario de la fuerza impulsora generalizada, $-[\partial(\tilde{\mu}_i/N_A)/\partial x]_{T,p}$.

Utilizando el potencial electroquímico dado por la ecuación (17.7) y dividiendo entre N_A, obtenemos

$$\frac{\tilde{\mu}_i}{N_A} = \frac{\mu_i}{N_A} + z_i\left(\frac{F}{N_A}\right)\phi = \frac{\mu_i^0(T,p)}{N_A} + kT\ln a_i + z_i e\phi.$$

La segunda igualdad se obtiene porque $F/N_A = e$ y $\mu_i/N_A = \mu_i^0(T,p)/N_A + kT\ln a_i$. Diferenciando respecto a x a T y p constantes y cambiando signos, tenemos

$$-\frac{\partial(\tilde{\mu}_i/N_A)}{\partial x} = -kT\frac{\partial \ln a_i}{\partial x} + z_i e\left(-\frac{\partial\phi}{\partial x}\right).$$

Primero, observamos que $-\partial\phi/\partial x = E_x$, el campo eléctrico en la dirección x; entonces usamos esta expresión para la fuerza impulsora en la ecuación (31.51). El resultado es

$$v_i = -\tilde{u}_i kT\frac{\partial \ln a_i}{\partial x} + \tilde{u}_i z_i e E_x. \tag{31.52}$$

Podemos convertir el gradiente de actividad en un gradiente de concentración escribiendo

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial x} = \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i}\frac{\partial \ln c_i}{\partial x}, \tag{31.53}$$

donde $a_i = \gamma_i c_i$; c_i es la concentración en moles de iones por litro, y γ_i es el coeficiente de actividad correspondiente. Entonces,

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}.$$

Como $\tilde{N}_i = (1000\ \text{l/m}^3)N_A c_i$, donde $\tilde{N}_i$ es la concentración en iones/m^3, tenemos

$$d\ln c_i = d\ln \tilde{N}_i = \frac{d\tilde{N}_i}{\tilde{N}_i}.$$

Cuando utilizamos estas dos expresiones en la ecuación (31.53), se convierte en

$$\frac{\partial \ln a_i}{\partial x} = \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right)\frac{1}{\tilde{N}_i}\frac{d\tilde{N}_i}{dx}. \tag{31.54}$$

Por el momento supondremos que la solución está suficientemente diluida como para que $\gamma_i = 1$. (Los resultados que obtenemos serán válidos sólo a dilución infinita). Entonces el segundo término entre paréntesis de la ecuación (31.54) se anula. Colocando el valor resultante para $\partial \ln a_i/\partial x$ en la ecuación (31.52), tenemos para la velocidad

$$v_i = -\frac{\tilde{u}_i kT}{\tilde{N}_i}\frac{\partial \tilde{N}_i}{\partial x} + \tilde{u}_i z_i e E_x. \tag{31.55}$$

Por tanto, la velocidad es una suma de dos contribuciones: una química, que es proporcional al gradiente de concentración, $\partial \tilde{N}_i/\partial x$; y una eléctrica, que es proporcional a la fuerza del campo eléctrico, E_x. Examinaremos ahora el significado de la ecuación (31.55) para varias circunstancias.

Si la concentración es uniforme, $\partial \tilde{N}_i/\partial x = 0$, y tenemos sólo el efecto del campo eléctrico sobre la velocidad. Esta relación es

$$v_i = \tilde{u}_i z_i e E_x. \tag{31.56}$$

Comparando este valor con la ecuación (31.10), obtenemos la relación entre la velocidad con una fuerza unitaria, $\tilde{u}_i$, y la velocidad con un campo eléctrico unitario, u_i;

$$u_i = \tilde{u}_i z_i e \qquad \text{o bien} \qquad \tilde{u}_i = \frac{u_i}{z_i e}. \tag{31.57}$$

El flujo de iones está dado por la ley general de transporte, $j_i = \tilde{N}_i v_i$ [Ec. (30.11)]. Sustituyendo v_i de la ecuación (31.55), obtenemos

$$j_i = -\tilde{u}_i kT\frac{\partial \tilde{N}_i}{\partial x} + \tilde{N}_i \tilde{u}_i z_i e E. \tag{31.58}$$

El primer término de la derecha es el flujo de difusión; comparando este término con la ley de Fick [Ec. (30.5)], encontramos que el coeficiente de difusión está dado por

$$D_i^\infty = \tilde{u}_i^\infty kT \tag{31.59}$$

o, si usamos la ecuación (31.57), por

$$D_i^\infty = \frac{u_i^\infty kT}{z_i e} \qquad \text{o bien} \qquad D_i^\infty = \frac{u_i^\infty RT}{z_i F}. \tag{31.60}$$

La ecuación (31.60) es la relación de Einstein entre la movilidad en un campo eléctrico unitario y el coeficiente de difusión. Si reemplazamos u_i en la ecuación de Einstein por su valor de la ley de Stokes [Ec. (31.44)], obtenemos una relación entre el coeficiente de difusión, el radio iónico y la viscosidad del medio,

$$D_i^\infty = \frac{kT}{6\pi\eta_0 r_i}. \tag{31.61}$$

Esta es la ecuación de Stokes-Einstein. Como esta ecuación no contiene la carga de la partícula, también se aplica a partículas neutras. La derivación original de Einstein, realizada de diferente manera, fue para partículas neutras, no para iones.

■ **EJEMPLO 31.1** Es ilustrativo calcular la magnitud de D_i^∞ utilizando la ecuación (31.61).

Si $T = 300$ K, entonces para el agua $\eta_0 \approx 9 \times 10^{-4}$ kg/m s. Si escogemos $r_i \approx 10^{-10}$ m, tenemos

$$D_i^\infty = \frac{(1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J/K})(300\ \text{K})}{6(3{,}14)(9 \times 10^{-4}\ \text{kg/m s})10^{-10}\ \text{m}} \approx 2 \times 10^{-9}\ \text{m}^2/\text{s}.$$

Este es el orden correcto de magnitud para el coeficiente de difusión de una partícula de tamaño atómico en agua.

Reemplazando u_i en la ecuación de Einstein por su valor de la ecuación (31.26), $u_i = \lambda_i/z_iF$, obtenemos la relación entre la conductividad molar y el coeficiente de difusión.

$$D_i^\infty = \frac{RT\lambda_i^\infty}{F^2 z_i^2} \quad \text{o bien} \quad \lambda_i^\infty = \frac{F^2 z_i^2 D_i^\infty}{RT}. \tag{31.62}$$

Combinando esta expresión con la de la ecuación (31.27) para la conductividad molar, obtenemos

$$\Lambda^\infty = \frac{F^2}{RT}(\nu_+ z_+^2 D_+^\infty + \nu_- z_-^2 D_-^\infty). \tag{31.63}$$

Esta es la ecuación de Nernst-Einstein, que relaciona la conductividad con los coeficientes de difusión de los iones. La forma de la ecuación (31.63) nos hace formular la pregunta de cómo se combinan los coeficientes de difusión de los iones para dar un coeficiente de difusión del electrólito. Es este punto al que dirigimos ahora nuestra atención.

*31.17.1 Difusión de un electrólito

Consideremos la difusión simple de un electrólito en ausencia de un campo eléctrico externo. La difusión tiene lugar porque existe un gradiente de concentración. La situación mostrada en la figura 31.12(a) ilustra las condiciones iniciales de una solución electrolítica sobre la cual hay una capa de agua pura. Suponemos que, inicialmente, la frontera entre las dos capas es definida. Supongamos que el ion A^{z+} se mueve más rápido que el ion B^{z-}.

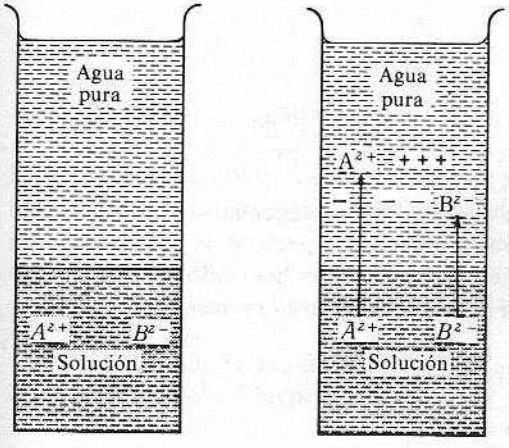


Fig. 31.12 Difusión de un electrólito.

Entonces no tardamos en tener la situación mostrada en la figura 31.12(b). En los primeros momentos del proceso, los iones positivos se alejan de los negativos. Se forma una doble capa eléctrica, con un campo eléctrico asociado. El efecto de este campo eléctrico es el de acelerar los iones lentos y desacelerar los rápidos. El sistema se ajusta rápidamente de manera que los dos iones se mueven *en la misma dirección a la misma velocidad.* Si no tuviera lugar este ajuste, se producirían grandes desviaciones de la neutralidad eléctrica debido a la diferencia de velocidad entre los iones positivos y los negativos, con lo cual, se desarrollarían diferencias de potencial eléctrico enormes en la dirección de la difusión. De hecho, la diferencia de potencial que se desarrolla y que iguala las velocidades de los iones es relativamente pequeña ($< \sim 100$ mV); éste es el *potencial de difusión* y es responsable del potencial de unión líquida descrito en la sección 17.18.

Para tratar algebraicamente esta situación, escribimos la ecuación (31.52) para cada ion, requiriendo que $v_+ = v_- = v$:

$$v_+ = v = -\tilde{u}_+ kT \frac{\partial \ln a_+}{\partial x} + \tilde{u}_+ z_+ eE_x; \tag{31.64}$$

y

$$v_- = v = -\tilde{u}_- kT \frac{\partial \ln a_-}{\partial x} + \tilde{u}_- z_- eE_x. \tag{31.65}$$

Hemos eliminado los subíndices T y p para esta derivada parcial; T y p son constantes. Estas dos ecuaciones determinan v y E_x. Eliminamos primero E_x y resolvemos para v. Esto es más fácil de hacer utilizando la condición de electroneutralidad. Como la fórmula del electrólito es $A_{\nu_+}^{z_+} B_{\nu_-}^{z_-}$, la condición de electroneutralidad es

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0. \tag{31.66}$$

Si multiplicamos la ecuación (31.64) por $\nu_+/\tilde{u}_+$, y la ecuación (31.65) por $\nu_-/\tilde{u}_-$, tenemos

$$\frac{\nu_+ v}{\tilde{u}_+} = -kT \frac{\nu_+ \partial \ln a_+}{\partial x} + \nu_+ z_+ eE_x$$

y

$$\frac{\nu_- v}{\tilde{u}_-} = -kT \frac{\nu_- \partial \ln a_-}{\partial x} + \nu_- z_- eE_x.$$

Sumando estas dos ecuaciones, tenemos

$$\left(\frac{\nu_+}{\tilde{u}_+} + \frac{\nu_-}{\tilde{u}_-}\right) v = -kT \frac{\partial \ln a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}{\partial x} = -\nu kT \frac{\partial \ln a_\pm}{\partial x}.$$

El término en eE_x se anula debido a la ecuación (31.66). Para obtener la segunda igualdad hemos utilizado la definición de la actividad iónica media y $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Siguiendo un razonamiento similar al utilizado para obtener la ecuación (31.54) y haciendo $\gamma_\pm = 1$, encontramos que podemos reemplazar $\partial \ln a_\pm$ por $\partial \ln \tilde{N} = \partial \tilde{N}/\tilde{N}$. Entonces, resolviendo para v, tenemos

$$v = -\frac{\nu kT}{\dfrac{\nu_+}{\tilde{u}_+^\infty} + \dfrac{\nu_-}{\tilde{u}_-^\infty}} \frac{1}{\tilde{N}} \frac{\partial \tilde{N}}{\partial x}.$$

Para el flujo $j = v\tilde{N}$, para la solución infinitamente diluida, tenemos

$$j = -\frac{vkT}{\dfrac{\nu_+}{\tilde{u}_+^\infty} + \dfrac{\nu_-}{\tilde{u}_-^\infty}} \frac{\partial \tilde{N}}{\partial x}, \tag{31.67}$$

que es la ecuación para la difusión de un electrólito simple obtenida por primera vez por Nernst. Comparando esta ecuación con la ley de Fick, vemos que

$$D^\infty = \frac{vkT}{\dfrac{\nu_+}{\tilde{u}_+^\infty} + \dfrac{\nu_-}{\tilde{u}_-^\infty}} \quad \text{o bien} \quad \frac{v}{D^\infty} = \frac{\nu_+}{kT\tilde{u}_+^\infty} + \frac{\nu_-}{kT\tilde{u}_-^\infty}, \tag{31.68}$$

donde D^∞ es el coeficiente de difusión del electrólito. Como por la ecuación (31.59), $D_i^\infty = u_i^\infty kT$, la ecuación (31.68) se reduce a

$$\frac{v}{D^\infty} = \frac{\nu_+}{D_+^\infty} + \frac{\nu_-}{D_-^\infty}. \tag{31.69}$$

Esta es la regla por la cual los coeficientes de difusión iónicos se combinan para dar el coeficiente de difusión del electrólito. El índice superior ∞ enfatiza que la relación es correcta sólo a dilución infinita.

La forma de la ecuación (31.69) muestra que el coeficiente de difusión del electrólito se acerca al coeficiente de difusión del ion que se mueve más despacio.

■ **EJEMPLO 31.2** Utilizando la ecuación (31.62) para calcular los coeficientes de difusión iónicos del H^+ y el Cl^- a partir de sus conductividades molares, encontramos

$$D^\infty(H^+) = \frac{(8{,}314 \text{ J/K mol})(298{,}15 \text{ K})}{(96\,485 \text{ C/mol})^2(+1)^2}(349{,}8 \times 10^{-4} \text{ S m}^2\text{/mol}) = 9{,}315 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{/s}$$

y

$$D^\infty(Cl^-) = \frac{(8{,}314 \text{ J/K mol})(298{,}15 \text{ K})(76{,}35 \times 10^{-4} \text{ S m}^2\text{/mol})}{(96\,485 \text{ C/mol})^2(-1)^2} = 2{,}033 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{/s}.$$

Entonces

$$\frac{2}{D^\infty(HCl)} = \frac{1}{D^\infty(H^+)} + \frac{1}{D^\infty(Cl^-)} = \frac{1}{9{,}315 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{/s}} + \frac{1}{2{,}033 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{/s}};$$

$$D^\infty(HCl) = 3{,}338 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{/s}.$$

El coeficiente de difusión para el HCl es ligeramente mayor que para el Cl^-, ya que los iones H^+, más rápidos, arrastran a los del Cl^-, que son más lentos.

Es interesante comparar las combinaciones D_+^∞ y D_-^∞ en las ecuaciones (31.69) y (31.63). La diferencia entre ellas se debe a que en la conducción, los iones positivos y negativos se mueven en direcciones opuestas mientras que en la difusión, ambos se mueven en la misma dirección.

Si utilizamos la ecuación (31.62) para los valores de D_+ y D_- y los sustituimos en la ecuación (31.69), obtenemos

$$\frac{v}{D^\infty} = \frac{F^2}{RT}\left(\frac{\nu_+ z_+^2}{\lambda_+^\infty} + \frac{\nu_- z_-^2}{\lambda_-^\infty}\right). \tag{31.70}$$

Tabla 31.7
Coeficientes de difusión límites, D^∞, para electrólitos a 25 °C

Compuesto	$D^\infty/(10^{-9}\ m^2/s)$	Compuesto	$D^\infty/(10^{-9}\ m^2/s)$
HCl	3,336	$CaCl_2$	1,335
LiCl	1,367	$SrCl_2$	1,335
NaCl	1,611	$BaCl_2$	1,386
KCl	1,994	Na_2SO_4	1,229
KNO_3	1,929	$LaCl_3$	1,293

Esta relación, obtenida por primera vez por Nernst, expresa el coeficiente de difusión en función de las conductividades iónicas. En la tabla 31.7 se muestran algunos valores de los coeficientes de difusión para varios electrólitos.

*31.17.2 Potencial de difusión

Consideremos dos soluciones del mismo electrólito con diferentes concentraciones que están en contacto por medio de una unión líquida. Podemos calcular la diferencia de potencial a través de esta sencilla frontera de difusión eliminando v entre las ecuaciones (31.64) y (31.65). Si multiplicamos la ecuación (31.64) por $\nu_+ z_+$ y la ecuación (31.65) por $\nu_- z_-$, y las sumamos, obtenemos

$$0 = -kT\left(\nu_+ z_+ \tilde{u}_+ \frac{\partial \ln a_+}{\partial x} + \nu_- z_- \tilde{u}_- \frac{\partial \ln a_-}{\partial x}\right) + (\nu_+ z_+^2 \tilde{u}_+ + \nu_- z_-^2 \tilde{u}_-)eE_x.$$

El lado izquierdo se anula debido a la condición de electroneutralidad [Ec. (31.66)]. Eliminando D_i entre las ecuaciones (31.59) y (31.62), da $\tilde{u}_i = \lambda_i/z_i^2 eF$. Utilizando este valor de $\tilde{u}_i$ en todos lados de la ecuación, después de reordenar, ésta se convierte

$$(\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-)E_x = \frac{RT}{F}\left(\frac{\nu_+ \lambda_+}{z_+}\frac{\partial \ln a_+}{\partial x} + \frac{\nu_- \lambda_-}{z_-}\frac{\partial \ln a_-}{\partial x}\right).$$

A continuación introducimos $E_x = -\partial\phi/\partial x$, $\Lambda = \nu_+\lambda_+ + \nu_-\lambda_-$, $\nu_+\lambda_+ = t_+\Lambda$ y $\nu_-\lambda_- = t_-\Lambda$. La ecuación resulta

$$-\frac{\partial\phi}{\partial x} = \frac{RT}{F}\left(\frac{t_+}{z_+}\frac{\partial \ln a_+}{\partial x} + \frac{t_-}{z_+}\frac{\partial \ln a_-}{\partial x}\right).$$

Si suponemos que $a_+ = a_- = a_\pm$, esto se convierte en

$$-\frac{\partial\phi}{\partial x} = \frac{RT}{F}\left(\frac{t_+}{z_+} + \frac{t_-}{z_-}\right)\frac{\partial \ln a_\pm}{\partial x}. \tag{31.71}$$

Este resultado relaciona al gradiente de potencial de difusión con el gradiente de actividad iónica media. En electrólitos simétricos, AB, $z_- = -z_+$ y la ecuación resulta

$$-\frac{\partial\phi}{\partial x} = \frac{RT}{z_+ F}(t_+ - t_-)\frac{\partial \ln a_\pm}{\partial x}.$$

Esta fórmula muestra claramente que si escogemos un electrólito para el que $t_+ \approx t_-$ (como KCl), el potencial de difusión será muy pequeño. Por esta razón se utiliza el KCl en puentes salinos en los que se intenta reducir al mínimo el potencial de unión líquida. La ecuación también indica que iones más cargados producirán un gradiente de potencial de difusión menor.

El cálculo del potencial de difusión requiere la integración de la ecuación (31.71) sobre la región de difusión:

$$\int_{x_1}^{x_2} -\frac{\partial \phi}{\partial x}\, dx = \frac{RT}{F} \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{t_+}{z_+} + \frac{t_-}{z_-}\right) \frac{\partial \ln a_\pm}{\partial x}\, dx.$$

Si tenemos una celda de concentración común en la que la actividad varía de $(a_\pm)_1$ a $(a_\pm)_2$, y si, por razones de simplicidad, suponemos que la expresión entre paréntesis del lado derecho de la ecuación es independiente de la concentración, tenemos

$$\Delta\phi_{\text{dif}} = -\frac{RT}{F}\left(\frac{t_+}{z_+} + \frac{t_-}{z_-}\right) \ln \frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1}, \tag{31.72}$$

una ecuación equivalente a la (17.63) para el potencial de unión.

*31.17.3 Distribución iónica en el estado estacionario

Es necesario hacer una observación adicional sobre la ecuación (31.55). Podemos imaginar una situación en la que el campo eléctrico externo impuesto está en una dirección y tiene una magnitud tal que equilibra exactamente el efecto del gradiente de concentración sobre el movimiento de los iones. Entonces $v_i = 0$ y la ecuación (31.55), después de dividir entre $\tilde{u}_i$, se convierte en

$$0 = \frac{kT}{\tilde{N}_i}\frac{\partial \tilde{N}_i}{\partial x} + z_i e\left(-\frac{\partial \phi}{\partial x}\right).$$

Reordenando y multiplicando por dx, tenemos

$$\frac{d\tilde{N}_i}{\tilde{N}_i} = \frac{z_i e\, d\phi}{kT}.$$

Cuando integramos entre una posición en la que el potencial es cero y una en la que el potencial es ϕ, resulta

$$\ln \frac{\tilde{N}_i}{\tilde{N}_{i0}} = -\frac{z_i e\phi}{kT} = -\frac{z_i F\phi}{RT},$$

o bien

$$\tilde{N}_i = \tilde{N}_{i0} e^{-z_i F\phi/RT}. \tag{31.73}$$

Esta es la distribución de Boltzmann. Este desarrollo muestra que en la región de no equilibrio, en la que se cumplen las leyes lineales, la distribución de equilibrio todavía puede describir al sistema hasta una primera aproximación. Es una suerte que esto sea así, pues en otro caso las complicaciones matemáticas serían enormes.

PREGUNTAS

31.1 Identifíquense los portadores de carga en metales y en soluciones iónicas.

31.2 ¿Por qué deben ser exactas las leyes de electrólisis de Faraday?

31.3 ¿Por qué se utiliza corriente alterna en las mediciones de conductividad de iones en solución?

31.4 ¿Por qué los iones de un electrólito fuerte migran independientemente a bajas concentraciones?

31.5 La conductividad equivalente de un electrólito débil varía aproximadamente con $c^{-1/2}$ (Fig. 31.3). Explíquese esto en función de la constante de equilibrio para un grado de disociación pequeño.

31.6 Identifíquense los dos efectos que producen una disminución en Λ con la concentración para electrólitos fuertes.

31.7 ¿Qué aspecto de la ecuación (31.71) muestra que el potencial de difusión es un potencial de estado estacionario y no de equilibrio?

PROBLEMAS

31.1 Se aplica una diferencia de potencial de 100 V a través de un alambre de 2,0 m de longitud y 0,050 cm de diámetro. Si la corriente es 25 A, calcúlese

a) la resistencia y conductancia del alambre,
b) la fuerza del campo,
c) la densidad de corriente,
d) la resistividad y conductividad del alambre.

31.2 Un alambre metálico conduce una corriente de 1 A. ¿Cuántos electrones pasan por un punto del alambre en 1s?

31.3 La resistividad del cobre es $1{,}72 \times 10^{-8}\ \Omega$ m. Calcúlese la corriente si se imprimen 20,0 V a un alambre de 6,0 m de longitud y $2{,}0 \times 10^{-5}$ m de diámetro.

31.4 Una hoja de plata de 0,00254 cm de espesor y 0,50 mm de ancho, conecta dos puntos separados 4,2 cm. Si la corriente que pasa por la hoja es 1,5 mA, ¿cuál es la caída de potencial entre los dos puntos? Para la plata, $\kappa = 6{,}30 \times 10^7$ S/m.

31.5 Si se aplica una diferencia de potencial de 10,0 mV entre los extremos de un trozo de alambre de hierro de 0,1024 cm de diámetro y 58,4 cm de longitud, fluye una corriente de 145 mA. Calcúlese la resistividad del alambre de hierro.

31.6 Para el platino, el coeficiente Hall es $-2{,}00 \times 10^{-11}$ m^3/C, la resistividad es $10{,}6 \times 10^{-8}\ \Omega$m, y la densidad es 21,45 g/cm^3. Calcúlese

a) la movilidad de los electrones,
b) el número de electrones por átomo.
c) Si se pasa una corriente de 122 mA por una hoja de 0,00508 cm de espesor y 2,12 cm de ancho, ¿cuál es el valor del potencial Hall en un campo magnético de 0,500 tesla?

31.7 En una medición del efecto Hall, se pasó una corriente de 2,00 A a través de una tira de plata de 1,50 cm de ancho y 0,0127 cm de espesor. Se produjo un potencial transversal de 1,32 μV, utilizando un campo magnético de 0,750 tesla. Calcúlese el coeficiente Hall para la plata.

31.8 Una solución de ácido sulfúrico se electroliza usando una corriente de 0,10 A durante tres horas. ¿Cuántos cm^3 (a STP) de hidrógeno y oxígeno se producen?

31.9 El clorato de potasio se prepara por medio de la electrólisis del KCl en solución básica:

$$6OH^- + Cl^- \longrightarrow ClO_3^- + 3H_2O + 6e^-$$

Si se utiliza sólo el 60 % de la corriente en esta reacción, ¿qué tiempo se requiere para producir 10 g de $KClO_3$ usando una corriente de 2 A?

31.10 ¿Qué masa de AgCl se produce en un ánodo de plata electrolizado en una solución de HCl por una corriente de 0,50 A que pasa durante 2,5 h?

31.11 Si se depositan 0,4793 g en el cátodo durante la electrólisis de una solución de nitrato de plata durante 4 h, 27 min y 35 s, ¿cuál fue la corriente promedio que pasó durante el experimento?

31.12 Se pasa una corriente durante 3 h, 10 min y 18 s a través de una solución de KI; se requieren 34,62 ml de una solución de 0,1046 mol/l de $Na_2S_2O_3$ para titular el yodo liberado de acuerdo con la reacción

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}.$$

¿Cuál es la corriente promedio que pasa durante el experimento?

31.13 El nitrobenceno, $C_6H_5NO_2$, puede reducirse a anilina, $C_6H_5NH_2$, en un cátodo de mercurio. Si la eficiencia de la corriente es del 80 %, ¿cuánto tiempo debe fluir en una celda una corriente de 3,0 A para producir 1,0 kg de anilina?

31.14 Una solución de KCl tiene una conductividad de 0,14088 S/m a 25 °C. Una celda llena de esta solución tiene una resistencia de 4,2156Ω.

a) ¿Cuál es la constante de celda?
b) La misma celda llena de una solución de HCl tiene una resistencia de 1,0326 Ω. ¿Cuál es la conductividad de la solución de HCl?

31.15 Para el mercurio a 0 °C, $\kappa = 1{,}062963 \times 10^6$ S/m.

a) Si la resistencia de una celda que contiene mercurio es 0,243166 Ω, ¿cuál es la constante de celda de la celda?
b) Si la misma celda se llena de una solución de cloruro de potasio a 0 °C, la resistencia de la celda es $3{,}966 \times 10^4$ Ω. ¿Cuál es la conductividad de la celda con la solución de KCl?
c) Si el área promedio de la sección transversal de la celda es 0,9643 mm^2, ¿cuál es la distancia efectiva entre los electrodos?

31.16 Utilizando los valores de λ^∞ de la tabla 31.5 para H^+, Na^+, Ca^{2+}, La^{3+}, OH^-, Br^-, SO_4^{2-} y $P_2O_7^{4-}$, calcúlense

a) las movilidades de los iones;
b) las velocidades de estos iones en una celda que tiene electrodos separados 5,00 cm a los que se aplica una diferencia de potencial de 2,00 V.

31.17 La movilidad del ion NH_4^+ es $7{,}623 \times 10^{-8}$ $m^2/V\,s$. Calcúlese

a) la conductividad molar del ion NH_4^+;
b) la velocidad del ion si se aplican 15,0 V a través de electrodos separados 25 cm;
c) el número de transporte del ion en una solución de $NH_4C_2H_3O_2$ si la movilidad del ion $C_2H_3O_2^-$ es $4{,}239 \times 10^{-8}$ $m^2/V\,s$.

31.18 Utilícense las conductividades molares de la tabla 31.5, suponiendo que no varían con la concentración, para

a) estimar la conductividad de soluciones de 0,0100 mol/l de $AgNO_3$; NCl; $CaCl_2$; $MgSO_4$; $La_2(SO_4)_3$;
b) estímese la resistencia para cada caso en a) en una celda en la que la distancia entre los electrodos es 8,0 cm y el área efectiva de la trayectoria de conducción es 1,6 cm^2.

31.19 a) Relaciónense los cambios de concentración en la celda de Hittorf con el número de transferencia del ion positivo y la cantidad de electricidad que pasa si la celda se llena de ácido clorhídrico y ambos electrodos son de plata-cloruro de plata.
b) ¿Qué relación se obtiene si el cátodo se reemplaza por un electrodo de platino de manera que se produce H_2?

c) ¿Qué relación se obtiene si el ánodo se reemplaza por un electrodo de platino y se produce oxígeno? [*Nota:* La utilización de un electrodo que permite la producción de gas no sería la forma apropiada de hacer el experimento de Hittorf. ¿Por qué?]

31.20 Una celda de Hittorf con electrodos de plata-cloruro de plata, se llena de una solución de HCl que contiene $0{,}3856 \times 10^{-3}$ g de HCl/g de agua. Se pasa una corriente de 2,00 mA durante exactamente 3 h. Las soluciones se extraen, pesan y analizan. El peso total de la solución catódica es 51,7436 g y contiene 0,0267 g de HCl. La solución anódica pesa 52,0461 g y contiene 0,0133 g de HCl. ¿Cuál es el número de transferencia del ion hidrógeno?

31.21 En un experimento de Hittorf para determinar los números de transferencia en una solución de KCl, se obtuvieron los siguientes datos. [D. A. MacInnes y M. Dole. *J.A.C.S.***53,** 357 (1931).] Masa de la solución anódica, 117,79 g; masa de la solución catódica, 120,99 g. Porcentaje de KCl en la porción anódica, 0,10336 %; porcentaje de KCl en la porción catódica, 0,19398 %. El porcentaje de KCl en la porción central fue de 0,14948 %. Calcúlese t_+ a partir de las cantidades de KCl transferido desde el compartimento anódico y al compartimento catódico, y el valor medio de t_+. [*Nota:* Se depositaron 0,16034 g de plata en un medidor de carga en serie con la celda. La concentración de KCl fue 0,2 mol/l.] Se utilizaron electrodos de plata-cloruro de plata.

31.22 Se realiza un experimento de frontera móvil para medir el número de transferencia del Li^+ en 0,01 mol/l de LiCl. En un tubo con un área de sección transversal 0,125 cm^2, la frontera se mueve 7,3 cm en 1490 s utilizando una corriente de $1{,}80 \times 10^{-3}$ A. Calcúlese t_+.

31.23 En un experimento de frontera móvil para determinar el número de transferencia del ion cloruro en una solución de 0,010 mol/l de cloruro de sodio, el ion cloruro se movió una distancia de 3,0 cm en 976 s. La sección transversal del tubo era 0,427 cm^2 y la corriente $2{,}08 \times 10^{-3}$ A. Calcúlese t_-.

31.24 A partir de los datos de la tabla 31.5, calcúlese el número de transferencia del ion cloruro en cada una de las soluciones infinitamente diluidas de HCl, NaCl, KCl, $CaCl_2$ y $LaCl_3$.

31.25 La conductividad de cualquier solución está dada por la ecuación (31.29). Calcúlese el número de transferencia de cada ion en una solución que contiene 0,10 mol/l de $CaCl_2$ y 0,010 mol/l de HCl. Utilícense los valores de λ^∞ de la tabla 31.5.

31.26 ¿Cuál es el cociente entre las concentraciones de HCl y NaCl en una solución si el número de transferencia del ion hidrógeno es 0,5? (Utilícense los datos de la Tabla 31.5.)

31.27 La conductividad equivalente del LiCl a solución infinita es $115{,}03 \times 10^{-4}$ S m^2/mol. El número de transferencia del catión es 0,336.

a) Calcúlese la movilidad del catión.
b) Calcúlese la velocidad del catión si se aplican 6,0 V a través de los electrodos separados 4,0 cm.

31.28 A 18 °C, los datos para soluciones de KNO_3 son

$c/(10^{-3}$ mol/l)	0,20	0,50	1,0	2,0	5,0
$\Lambda/(10^{-4}$ S m^2/mol)	125,2	124,5	123,7	122,6	120,5

Utilizando una gráfica apropiada, hállese Λ^∞.

31.29 Los datos para soluciones de HCl a 25 °C, son

$c/(10^{-3}$ mol/l.)	2,8408	8,1181	17,743	31,863
$\Lambda/(10^{-4}$ S m^2/mol)	425,13	424,87	423,94	423,55

Utilizando una gráfica apropiada, calcúlese Λ^∞.

31.30 A 25 °C, para el agua $\eta = 8{,}949 \times 10^{-4}$ Pa s y $\epsilon_r = 78{,}54$. Con la ecuación de Onsager y los datos de la tabla 31.5, calcúlese la conductividad molar de soluciones del HCl, KCl y LiCl, con $c/(\text{mol/l}) = 0{,}0001,\ 0{,}001,\ 0{,}01$.

31.31 Los radios cristalográficos del Na^+ y del Cl^- son 95 pm y 181 pm. Estímense las conductividades iónicas usando la ley de Stokes y comparar con los valores de la tabla 31.5 ($\eta = 0{,}89 \times 10^{-3}$ Pa s).

31.32 A 25 °C, los valores de $\Lambda^\infty/10^{-4}$ S m^2/mol son: benzoato de sodio, 82,48; ácido clorhídrico, 426,16; y cloruro de sodio, 126, 45. Calcúlese Λ^∞ para el ácido benzoico.

31.33 La conductividad molar del ácido acético es

$\Lambda/(10^{-4}$ S m^2/mol)	49,50	35,67	25,60
$c/(\text{mol/l})$	$9{,}88 \times 10^{-4}$	$19{,}76 \times 10^{-4}$	$39{,}52 \times 10^{-4}$

Utilizando una gráfica apropiada, hállese

a) Λ^∞,
b) la constante de disociación,
c) el grado de disociación a cada concentración.

31.34 A 25 °C, una solución de KCl con una conductividad de 0,14088 S/m exhibe una resistencia de 654 Ω en una celda de conductividad determinada. En esta misma celda, una solución de 0,10 mol/l de NH_4OH tiene una resistencia de 2524 Ω. Las conductividades molares iónicas límite se presentan en la tabla 31.5. Calcúlese

a) la constante de la celda,
b) la conductividad molar de la solución de NH_4OH,
c) el grado de disociación de 0,10 mol/l de NH_4OH;
d) la constante de disociación del NH_4OH.

31.35 La conductividad de una solución saturada de $BaSO_4$ es $3{,}48 \times 10^{-4}$ S/m. La conductividad del agua pura es $0{,}50 \times 10^{-4}$ S/m. Calcúlese el producto de solubilidad del $BaSO_4$ (utilícese la Tabla 31.5).

31.36 Una solución saturada de MgF_2 tiene $\kappa = 0{,}02538$ S/m. Calcúlese el producto de solubilidad del MgF_2. (Utilícese la κ_w del Problema 31.35 y los datos de la Tabla 31.5.)

31.37 a) Supóngase que un ácido fuerte, HA, que tiene una concentración $\tilde{c}_a$ (mol/m^3) se titula con una base fuerte, MOH, con una concentración $\tilde{c}_b$ (mol/m^3). Si v_0 es el volumen del ácido, y v el volumen de la base añadido en cualquier etapa de la titulación, muéstrese que la conductividad antes del punto de equivalencia está dada como una función de v por

$$\kappa = \left(\frac{v_o}{v_o + v}\right)\left[\kappa_a - \tilde{c}_b\left(\frac{v}{v_o}\right)(\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+})\right],$$

donde κ_a es la conductividad de la solución ácida antes de añadir la base. Supóngase que los valores de λ no cambian con el volumen de la solución. (Antes de alcanzar el punto de equivalencia, la concentración de OH^- es despreciable en comparación con la de H^+; esta situación se invierte después del punto de equivalencia.)

b) Muéstrese que después del punto de equivalencia

$$\kappa = \left(\frac{v_o + v_e}{v_o + v}\right)\kappa_e + \left(\frac{v - v_e}{v_o + v}\right)\kappa_b,$$

donde κ_b es la conductividad de la solución básica, κ_e la de la solución en el punto de equivalencia y v_e el volumen de base añadido en el punto de equivalencia.

c) Se añaden porciones de una solución de 0,100 mol/l de NaOH a 50 cm^3 de una solución de 0,100 mol/l de HCl. Calcúlese la conductividad molar para volúmenes de la base, $v/cm^3 = 0$, 10, 25, 40, 45, 50, 55, 60, 75, 90 y 100. Grafíquese κ en función de v (utilícense los datos de la Tabla 31.5).

31.38 Supóngase que se titula o valora ácido acético, $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$, utilizando una base fuerte. A 50 cm^3 de 0,10 mol/l de ácido se añaden 0, 10, 40, 45, 50, 55, 60, 90 y 100 cm^3 de 0,10 mol/l de hidróxido de sodio. Calcúlese la conductividad después de cada adición de base y grafíquese la conductividad en función de v (utilícense los datos de la Tabla 31.5).

31.39 a) Usando valores de λ_i^∞ de la tabla 31.5, calcúlese el coeficiente de difusión para cada uno de los iones H^+, OH^-, Na^+, Ag^+, Ca^{2+}, Cu^{2+}, NO_3^-, SO_4^{2-} y $Co(NH_3)_6^{3+}$.

b) Calcúlese la movilidad por unidad de fuerza del campo, $\tilde{u}_i$, y compárese con u_i para Ag^+ y Cu^{2+}.

31.40 A partir de los datos de la tabla 31.5, calcúlense los coeficientes de difusión para HI, $ZnCl_2$, $MgSO_4$ y $La_2(SO_4)_3$.

31.41 Usando los datos de la tabla 31.5, calcúlese el potencial de unión entre dos soluciones que tienen una concentración de 0,010 molal y 0,10 molal para cada uno de los electrólitos $CuSO_4$, HCl, K_2SO_4 y $La(NO_3)_3$.

32

Cinética química
I. Leyes empíricas y mecanismo

32.1 INTRODUCCION

Las velocidades de las reacciones químicas constituyen el campo de estudio de la cinética química. Por experimentación se encuentra que la velocidad de una reacción depende de la temperatura, la presión y las concentraciones de las especies implicadas. La presencia de un catalizador o inhibidor puede cambiar la velocidad en varias potencias de diez. A partir del estudio de la velocidad de una reacción y de su dependencia de todos estos factores, se puede aprender mucho acerca de las etapas detalladas por medio de las que los reactivos se convierten en productos.

32.2 MEDICIONES DE VELOCIDAD

En el curso de una reacción química, las concentraciones de todas las especies presentes varían con el tiempo, cambiando también las propiedades del sistema. La velocidad de la reacción se calcula midiendo el valor de cualquier propiedad adecuada que pueda relacionarse con la composición de sistema como una función del tiempo. La propiedad escogida debe ser de fácil medición; debe variar lo suficiente en el curso de la reacción como para permitir hacer una distinción precisa entre las diversas composiciones del sistema a medida que transcurre el tiempo. La propiedad elegida depende de cada reacción. En uno de los primeros estudios cuantitativos sobre las velocidades de reacción, Wilhelmy (1850) calculó la velocidad de inversión de la sacarosa midiendo el cambio con el tiempo del ángulo de rotación de un rayo de luz polarizada en el plano que pase a través de la solución de azúcar.

Existen muchos métodos para seguir una reacción con el tiempo. Algunos son: cambios en la presión, cambios en el pH, cambios en el índice de refracción, cambios en la conductividad térmica, cambios de volumen, cambios en la resistencia eléctrica. Si pueden aplicarse métodos físicos como estos, suelen ser más apropiados que los métodos químicos.

Como la velocidad de la mayoría de las reacciones químicas es muy sensible a la temperatura, el recipiente de reacción debe mantenerse en un termostato, de manera que la temperatura permanezca constante. En algunos casos también es necesario controlar la presión.

No importa la propiedad que escojamos para la medición, los datos deben, en última instancia, traducirse a variaciones de concentración de los reactivos o productos en función del tiempo. La figura 32.1 indica esquemáticamente esta variación para un reactivo y un producto. La concentración de cualquier reactivo disminuye desde su valor inicial hasta el de equilibrio y la concentración de cualquier producto aumenta desde su valor inicial (generalmente cero) hasta el de equilibrio.

Nuestra tarea ahora es analizar con exactitud las curvas de la figura 32.1. Comenzaremos por describir las diversas leyes de velocidad encontradas por experimentación. Más adelante las interpretaremos en función de los procesos moleculares implicados.

Considérese una ecuación química en la forma general

$$0 = \sum_i \nu_i A_i, \tag{32.1}$$

donde A_i es la fórmula química de la i-ésima especie que participa en la reacción química, y ν_i es el correspondiente coeficiente estequiométrico. Para cualquier reactivo, ν_i es negativo; para cualquier producto, ν_i es positivo. El número de moles de la i-ésima especie, n_i, está dado por

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi, \tag{32.2}$$

donde ξ es el avance de la reacción, n_i^0 es inicialmente el número de moles de la i-ésima especie, esto es, cuando $\xi = 0$. Entonces, diferenciando en función del tiempo, obtenemos

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt}. \tag{32.3}$$

Definimos la velocidad de reacción como la velocidad de incremento del avance con el tiempo:

$$\text{Velocidad de reacción} \equiv \frac{d\xi}{dt}. \tag{32.4}$$

La velocidad de cambio del número de moles de la i-ésima especie está dada por la ecuación (32.3), que invirtiéndola resulta

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i}\frac{dn_i}{dt}. \tag{32.5}$$

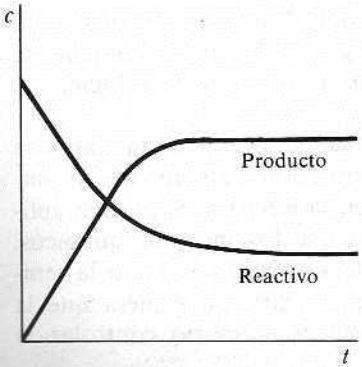


Fig. 32.1 Variación de la concentración con el tiempo.

Considérese la reacción

$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2.$$

Usando la ecuación (32.5), relacionamos la velocidad de reacción con los cambios en los números de moles por

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{dn_{N_2O_5}}{dt} = \frac{1}{4}\frac{dn_{NO_2}}{dt} = \frac{dn_{O_2}}{dt}. \tag{32.6}$$

Como

$$-\frac{dn_{N_2O_5}}{dt} = \text{velocidad de desaparición del } N_2O_5,$$

$$\frac{dn_{NO_2}}{dt} = \text{velocidad de formación del } NO_2, \text{ y}$$

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = \text{velocidad de formación del } O_2,$$

podemos decir que la velocidad de reacción es igual a un medio de la velocidad de desaparición del N_2O_5, a un cuarto de la velocidad de formación del NO_2 o a la velocidad de formación del O_2. Obsérvese que la relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de cambio del número de moles depende del conjunto determinado de coeficientes utilizados para equilibrar la reacción química. No hay una forma única de escoger este conjunto de coeficientes; en principio, simplemente nos decidimos por un conjunto apropiado y después lo usamos consistentemente en todo el problema. Hay que recordar que la velocidad de reacción, $d\xi/dt$, no está definida hasta haber escrito una ecuación química balanceada.

Finalmente, seleccionamos alguna propiedad del sistema facilmente mensurable, Z, con una dependencia conocida del número de moles o concentraciones de las diversas sustancias que participan en la reacción; esto es, si conocemos la funcionalidad:

$$Z = Z(n_1, n_2, n_3, \ldots).$$

Entonces

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{\partial Z}{\partial n_1}\frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial Z}{\partial n_2}\frac{\partial n_2}{\partial t} + \cdots.$$

Utilizando los valores dados por la ecuación (32.3) para dn_i/dt, esto se convierte en

$$\frac{dZ}{dt} = \left(\nu_1\frac{\partial Z}{\partial n_1} + \nu_2\frac{\partial Z}{\partial n_2} + \cdots\right)\frac{d\xi}{dt}, \tag{32.7a}$$

o bien

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\dfrac{dZ}{dt}}{\nu_1\dfrac{\partial Z}{\partial n_1} + \nu_2\dfrac{\partial Z}{\partial n_2} + \cdots}. \tag{32.7b}$$

Esta es la relación requerida entre la velocidad de reacción, $d\xi/dt$, y la velocidad de cambio

de la propiedad medible con el tiempo, dZ/dt. Si el volumen del sistema es constante, entonces $n_i = \tilde{c}_i V$, y obtenemos

$$\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{\dfrac{dZ}{dt}}{\nu_1 \dfrac{\partial Z}{\partial \tilde{c}_1} + \nu_2 \dfrac{\partial Z}{\partial \tilde{c}_2} + \cdots} \tag{32.7c}$$

para la velocidad de reacción por unidad de volumen.

En la ecuación (32.7c) preferimos expresar el volumen en metros cúbicos y la concentración en mol/m^3. En estas ecuaciones podíamos igualmente haber escogido litros para el volumen y mol/l para la concentración. Todo lo que se requiere es que las dos unidades sean congruentes; el producto de la concentración por el volumen debe ser igual a la cantidad de sustancia. En el resto del capítulo usaremos las concentraciones en mol/l, que es la unidad usual.

■ **EJEMPLO 32.1** La velocidad de descomposición del acetaldehído puede estudiarse midiendo la presión en un sistema a volumen y temperatura constantes. Exprésese la velocidad de reacción en función de la velocidad de cambio de la presión. La reacción global es

$$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g),$$

con números de moles

$$n_1 = n^0 - \xi; \qquad n_2 = 0 + \xi; \qquad n_3 = 0 + \xi.$$

Entonces

$$p = (n_1 + n_2 + n_3)\frac{RT}{V} = (n^0 - \xi + \xi + \xi)\frac{RT}{V} = (n^0 + \xi)\frac{RT}{V}.$$

La presión inicial, $p^0 = n^0 RT/V$; por tanto, $p = p^0 + (RT/V)\xi$; y obtenemos

$$\frac{dp}{dt} = \frac{RT}{V}\frac{d\xi}{dt} \qquad \text{o bien} \qquad \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{RT}\frac{dp}{dt}.$$

Alternativamente, podemos utilizar la ecuación (32.7a). Vemos que: $\partial p/\partial n_i = RT/V$ para toda i; entonces, la ecuación (32.7a) se convierte en

$$\frac{dp}{dt} = \left(\nu_1 \frac{RT}{V} + \nu_2 \frac{RT}{V} + \nu_3 \frac{RT}{V}\right)\frac{d\xi}{dt} = \frac{\Delta\nu RT}{V} = (-1 + 1 + 1)\frac{RT}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{RT}{V}\frac{d\xi}{dt}.$$

32.3 LEYES DE VELOCIDAD

La velocidad de reacción será función de la temperatura, la presión y las concentraciones de las distintas especies de la reacción, c_i, y puede depender de las concentraciones, c_x, de especies como catalizadores o inhibidores que pueden no aparecer en la reacción global. Además, si la reacción se produce homogéneamente (esto es, tan sólo en una sola fase), la velocidad es proporcional al volumen de la fase, V. Si la reacción ocurre sobre una superficie activa, la velocidad es proporcional al área de la superficie activa, A. Por tanto, en

forma muy general, podemos expresar la velocidad de reacción como la suma de las velocidades de las reacciones homogénea y de superficie:

$$\frac{d\xi}{dt} = Vf(T, p, c_i, c_x) + AF(T, p, c_i, c_x), \tag{32.8}$$

donde $f(T, p, c_i, c_x)$ y $F(T, p, c_i, c_x)$ son funciones a determinar a partir de datos experimentales. La ecuación (32.8) es la *ley de velocidad* para la reacción.

Las reacciones se clasifican cinéticamente como homogéneas y heterogéneas. Una reacción homogénea tiene lugar en una sola fase; una reacción heterogénea se produce, al menos en parte, en más de una fase. Un tipo común de reacción heterogénea tiene una velocidad que depende del área de una superficie que está expuesta a la mezcla de reacción. Esta superficie puede encontrarse en la pared interior del recipiente de reacción o puede ser la superficie de un catalizador sólido. En alguna etapa de cualquier estudio cinético es necesario averiguar si la reacción está influida por las paredes del recipiente. Si el recipiente está hecho de vidrio, suele rellenarse de fibra de vidrio, bolas o muchos tubitos de vidrio para aumentar el área expuesta. Cualquier efecto en la velocidad de reacción se nota. Si la reacción es estrictamente homogénea, la velocidad no se verá afectada por el hecho de rellenar el recipiente de esta forma. En este capítulo nos ocuparemos casi por completo de las reacciones homogéneas.

Para reacciones homogéneas, el segundo término del lado derecho de la ecuación (32.8) es despreciable y tenemos

$$\frac{d\xi}{dt} = Vf(T, p, c_i, c_x). \tag{32.9a}$$

En esta situación es conveniente tratar con la velocidad de reacción por unidad de volumen, $(1/V)(d\xi/dt)$. Según la ecuación (32.8), la velocidad por unidad de volumen se convierte en

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = f(T, p, c_i, c_x), \tag{32.9b}$$

que es la ley de velocidad para una reacción homogénea.

Dividiendo la ecuación (32.5) entre el volumen, obtenemos

$$\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i V}\frac{dn_i}{dt}.$$

Si el volumen no cambia con el tiempo, esta ecuación toma la forma

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_i}\frac{dc_i}{dt}, \tag{32.10}$$

en la cual c_i es la concentración de la i-ésima especie; $c_i = n_i/V$.

En muchos casos, la ley de velocidad tiene la forma sencilla

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = kc_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_C^{\gamma} \cdots, \tag{32.11}$$

en la que c_A, c_B, c_C, ..., denotan las concentraciones de las especies participantes y k,

α, β y γ son constantes. La constante k es la *constante de velocidad* de la reacción, o la *velocidad específica* de la reacción, ya que k es la velocidad si todas las concentraciones son unitarias. En general, la constante de velocidad depende de la temperatura y la presión. La constante α es el *orden de reacción* respecto a A, β es el orden de reacción respecto a B y γ lo es respecto a C. El *orden global de la reacción* es la suma: $\alpha + \beta + \gamma$.

El orden de la reacción gobierna la forma matemática de la ley de velocidad y, por tanto, la variación de la concentración de todas las especies con el tiempo. El orden de la reacción respecto a las varias especies debe obtenerse *por experimentación.* La determinación experimental del orden de reacción respecto a las varias sustancias que toman parte es uno de los primeros objetivos de una investigación cinética. No puede afirmarse con demasiada rotundidad que el orden de la reacción respecto a una sustancia dada *no tiene relación alguna* con el coeficiente estequiométrico de esa sustancia en la ecuación química. Por ejemplo, en la reacción química mostrada arriba, el coeficiente del N_2O_5 es 2. No podemos deducir de esto que la reacción es de segundo orden respecto al N_2O_5. (Las *reacciones elementales*, reacciones que se llevan a cabo en una etapa, son excepciones de esta afirmación.)

32.4 REACCIONES DE PRIMER ORDEN

Considérese una reacción de descomposición simple del tipo

$$\text{A} \longrightarrow \text{Productos.}$$

Como la sustancia A es el único reactivo, decidimos balancear la ecuación con el coeficiente de A igual a la unidad. Supóngase que la reacción es de primer orden respecto a A y que la velocidad no depende de la concentración de ningún producto; entonces la ley de velocidad [Ec. (32.11)] es

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = kc, \tag{32.12}$$

donde c es la concentración de A.

Para integrar esta ecuación, debemos expresar c como una función de ξ/V o ξ/V como una función de c. En cualquier caso, obtenemos la relación dividiendo la ecuación (32.2) entre V,

$$c = c_0 - \frac{\xi}{V}, \tag{32.13}$$

y después diferenciamos en función del tiempo:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{d(\xi/V)}{dt}. \tag{32.14}$$

Utilizando este valor de $d(\xi/V)/dt$ en la ecuación (32.12), encontramos que

$$-\frac{dc}{dt} = kc. \tag{32.15}$$

Reordenando, podemos separar las variables,

$$\frac{dc}{c} = -k\,dt,$$

e integrar desde $t = 0$, cuando $c = c_0$, hasta t; entonces

$$\int_{c_0}^{c} \frac{dc}{c} = -k \int_0^t dt,$$

o bien

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt, \tag{32.16}$$

que también puede expresarse como

$$c = c_0 e^{-kt}. \tag{32.17}$$

Así pues, para una descomposición de primer orden, la concentración de A disminuye exponencialmente con el tiempo. Después de medir c como una función del tiempo, podemos probar si la reacción es de primer orden en A, graficando $\ln(c/c_0)$ en función de t. Según la ecuación (32.16), esta gráfica debe ser una línea recta si la reacción es de primer orden en A. Si encontramos que nuestros puntos experimentales yacen sobre una línea recta, entonces concluimos que la reacción es de primer orden en A. La pendiente de esta recta es igual a $-k$.

La vida media de la reacción, τ, es el tiempo necesario para que la concentración de A alcance la mitad de su valor inicial. Por tanto, cuando $t = \tau$, $c = \frac{1}{2}c_0$. Poniendo estos valores en la ecuación (32.16), obtenemos $\ln \frac{1}{2} = -k\tau$, de modo que

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k}. \tag{32.18}$$

Una de las formas de evaluar la constante de velocidad de una reacción es determinar la vida media para diferentes concentraciones iniciales del reactivo A. Si la vida media es independiente de la concentración inicial, la reacción es de primer orden y la constante de velocidad se calcula aplicando la ecuación (32.18). La vida media sólo es independiente de la concentración inicial en las reacciones de primer orden.

La descomposición del N_2O_5 es un ejemplo de reacción de primer orden. La estequiometría se representa por

$$2\,N_2O_5 \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2,$$

y la ley de velocidad es

$$-\frac{dc_{N_2O_5}}{dt} = kc_{N_2O_5}.$$

A 25 °C, la constante de velocidad es $3{,}38 \times 10^{-5}\ s^{-1}$. Obsérvese la ausencia de relación entre el orden de la reacción y el coeficiente estequiométrico del N_2O_5 en la ecuación química.

■ **EJEMPLO 32.2** Calcúlese la vida media para el N_2O_5 a 25 °C y la fracción que se ha descompuesto después de 8 h; $k = 3{,}38 \times 10^{-5}\ s^{-1}$.

$$\tau = \frac{0{,}693}{k} = \frac{0{,}693}{3{,}38 \times 10^{-5}\ s^{-1}} = 20\,500\ s.$$

Después de 8 h, la fracción que queda está dada por la ecuación (32.17); como 8 h = 8 h (60 min/h)(60 s/min) = 28 800 s, tenemos

$$\frac{c}{c_0} = e^{-kt} = e^{-3{,}38 \times 10^{-5}\ \mathrm{s}^{-1}(28\,800\ \mathrm{s})} = e^{-0{,}973} = 0{,}378.$$

Por tanto, la fracción descompuesta es 1,000 − 0,378 = 0,622.

32.4.1 Desintegración radiactiva

La desintegración radiactiva de un núcleo inestable es un ejemplo importante de un proceso que obedece una ley de velocidad de primer orden. Escogiendo como ejemplo el Cu^{64}, tenemos la transformación

$$Cu^{64} \longrightarrow Zn^{64} + \beta^-, \qquad \tau = 12{,}8\ \mathrm{h}.$$

La emisión de una partícula β se produce con la formación de un isótopo estable del cinc. La probabilidad de este proceso en el intervalo de tiempo dt es directamente proporcional a dt. Por tanto,

$$-\frac{dN}{N} = \lambda\, dt, \tag{32.19}$$

donde $-dN$ es el número de núcleos de cobre que se desintegran en el intervalo dt. La ecuación (32.19) es de primer orden; al integrarla, obtenemos

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, \tag{32.20}$$

N_0 es el número de núcleos de Cu^{64} presentes a $t = 0$ y N el número para cualquier tiempo t. La constante λ es la *constante de desintegración* y está relacionada con la vida media por

$$\lambda = \frac{\ln 2}{\tau}. \tag{32.21}$$

En contraste con la constante de velocidad de una reacción química, la constante de desintegración λ es completamente independiente de toda influencia externa, como la temperatura o la presión. Empleando el valor de λ de la ecuación (32.21) en la ecuación (32.20), obtenemos, dado que $\exp(\ln 2) = 2$,

$$N = N_0 e^{-(\ln 2)t/\tau} = N_0(2)^{-t/\tau} = N_0(\tfrac{1}{2})^{t/\tau}. \tag{32.22}$$

Según la ecuación (32.22), es evidente que después del transcurso de un periodo igual a dos vidas medias, queda $(\frac{1}{2})^2 = \frac{1}{4}$ de la sustancia. Después de tres vidas medias, queda $\frac{1}{8}$; después de 4, $\frac{1}{16}$, y así sucesivamente. El aspecto matemático es el mismo que el de la distribución barométrica (Sec. 2.9). El número, N, se muestra en la figura 32.2(a) como una función de t.

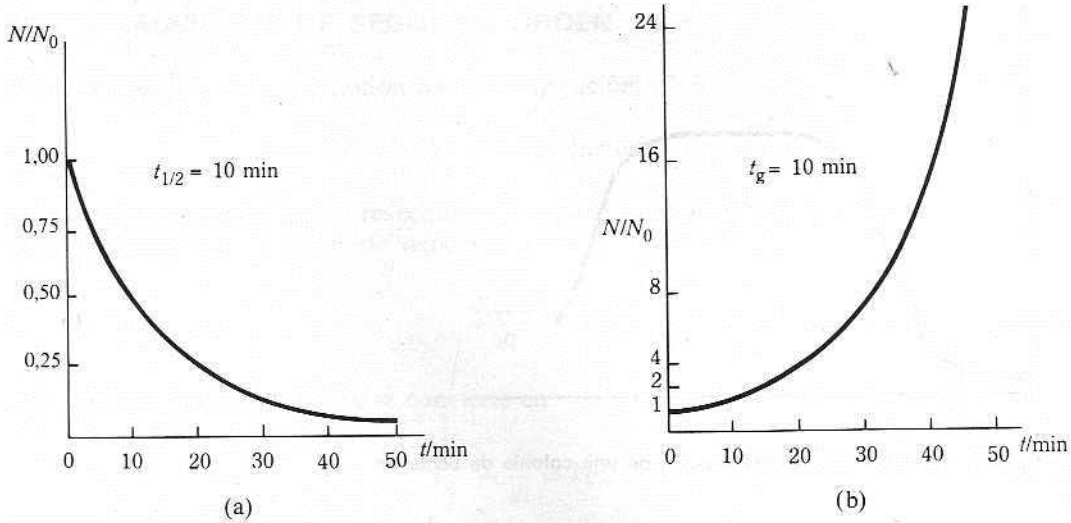


Fig. 32.2 (a) Desintegración radiactiva. (b) Crecimiento bacteriano.

32.4.2 Crecimiento bacteriano

Una colonia de bacterias suele crecer por división celular. En una colonia de crecimiento activo, la probabilidad de división celular en un intervalo de tiempo dt es proporcional a dt; por tanto,

$$\frac{dN}{N} = \lambda_g \, dt, \tag{32.23}$$

donde dN es el número de células que se dividen en el intervalo de tiempo dt, y λ_g es una constante. Esta ley de crecimiento es muy similar a la ley de desintegración radiactiva descrita por la ecuación (32.19), excepto en que se ha perdido el signo negativo. Después de integrar, obtenemos

$$N = N_0 e^{\lambda_g t}. \tag{32.24}$$

La figura 32.2(b) muestra N/N_0 como una función del tiempo.

El tiempo de generación, t_g, es el tiempo requerido para que la población se duplique; esto es, cuando $t = t_g$, $N_0 = 2N_0$; por tanto, la ecuación (32.24) se convierte en

$$2N_0 = N_0 e^{\lambda_g t_g},$$

o bien

$$\lambda_g = \frac{\ln 2}{t_g}. \tag{32.25}$$

Usando este valor para λ_g en la ecuacion (32.24), tenemos

$$\frac{N}{N_0} = e^{(\ln 2)t/t_g} = 2^{t/t_g}, \tag{32.26}$$

ya que $e^{\ln 2} = 2$.

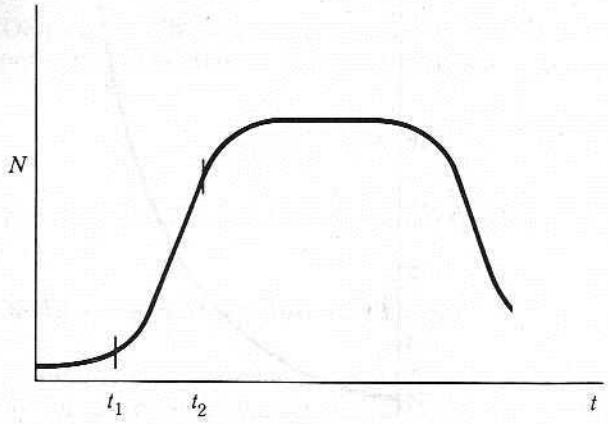


Fig. 32.3 Crecimiento y desintegración de una colonia de bacterias.

La ley de crecimiento, ecuación (32.26), no es aplicable durante toda la historia de una colonia de bacterias. En la figura 32.3 se muestra una curva típica de población, N en función de t. Hay un periodo de inducción inicial, seguido de un periodo entre t_1 y t_2 durante el que se produce el crecimiento exponencial, según describe la ecuación (32.26). El crecimiento de la población se hace más lento y después se detiene; en la fase final, la población disminuye a medida que las bacterias mueren con más rapidez de lo que se producen. La ecuación (32.26) describe el crecimiento sólo durante la fase exponencial en el intervalo de t_1 a t_2. La nivelación se produce a medida que el suministro de nutrientes se agota. Finalmente, si el medio ambiente se vuelve suficientemente hostil (debido a la falta de nutrientes o un incremento de la concentración de sustancias tóxicas), la colonia muere.

32.4.3 Interés compuesto

La ley del interés compuesto sobre inversiones es la misma que la ley del crecimiento bacteriano. Si P_0 es el valor inicial del capital principal, t_1 el intervalo en el que se produce la capitalización y r la tasa de interés para el intervalo t_1, expresada como una fracción, el principal en el tiempo t será

$$P = P_0(1 + rt_1)^{t/t_1}. \tag{32.27}$$

Si la capitalización se produce instantáneamente, entonces tenemos

$$\lim_{t_1 = 0} (1 + rt_1)^{1/t_1} = e^r, \tag{32.28}$$

y por tanto,

$$P = P_0 e^{rt}, \tag{32.29}$$

que es la misma ley de crecimiento que para las bacterias.

32.5 REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN

Presentamos de nuevo la reacción de descomposición,

$$\text{A} \longrightarrow \text{Productos},$$

pero ahora suponemos que la reacción es de segundo orden. Si c es la concentración de A en cualquier momento, la ley de velocidad es

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = kc^2, \tag{32.30}$$

que, según la ecuación (32.14), se convierte en

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2. \tag{32.31}$$

Separando variables, tenemos

$$-\frac{dc}{c^2} = k\,dt.$$

Integrando de $(c_0, 0)$ a (c, t), obtenemos

$$\int_{c_0}^{c} -\frac{dc}{c^2} = k\int_0^t dt;$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt. \tag{32.32}$$

Esta es la ley de velocidad integrada para una reacción de segundo orden. Para averiguar si la reacción es de segundo orden, probamos los datos graficando $1/c$ en función de t. La ecuación (32.32) requiere que esta gráfica sea lineal. Si los datos caen en una línea recta, ésta es la evidencia de que la reacción es de segundo orden. La pendiente de la recta es igual a la constante de velocidad.

La vida media se define igual que antes. Cuando $t = \tau$, $c = \frac{1}{2}c_0$. Aplicando estos valores en la ecuación (32.32), obtenemos

$$\tau = \frac{1}{kc_0}. \tag{32.33}$$

Para una reacción de segundo orden, la vida media depende de la concentración inicial del reactivo. Si se duplica la concentración inicial, el tiempo requerido por la mitad de A para reaccionar se reducirá a la mitad. Si se representa la vida media para varias concentraciones iniciales en función de $1/c_0$, la constante de velocidad es el recíproco de la pendiente de la línea.

■ **EJEMPLO 32.3** Supongamos que la descomposición del acetaldehído es de segundo orden (véase Ejemplo 32.1). Formúlese la ley de velocidad partiendo de la presión total del sistema e intégrese el resultado para expresar la presión como una función del tiempo.

En el ejemplo 32.1, mostramos que la velocidad de reacción,

$$\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{RT}\frac{dp}{dt},$$

y que $p = (n^0 + \xi)(RT/V) = p^0 + (RT/V)\xi$, donde $p^0 = n^0RT/V$. Si la reacción es de segundo orden, entonces

$$\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = kc_1^2, \qquad \text{donde} \qquad c_1 = n_1/V.$$

Como $\xi = (V/RT)(p - p^0)$, encontramos que $c_1 = (n^0/V) - (\xi/V) = (p^0/RT) - (p - p^0)/RT = (2p^0 - p)/RT$. Por tanto, la ley de velocidad se convierte en

$$\frac{1}{RT}\frac{dp}{dt} = k\left(\frac{2p^0 - p}{RT}\right)^2 \qquad \text{o bien} \qquad \frac{dp}{(2p^0 - p)^2} = \frac{k}{RT}\,dt.$$

Integrando

$$\int_{p^0}^{p} \frac{dp}{(2p^0 - p)^2} = \frac{k}{RT}\int_0^t dt \qquad \text{resulta} \qquad \frac{1}{2p^0 - p} = \frac{1}{p^0} + \frac{kt}{RT}.$$

Este último resultado puede también escribirse partiendo de la presión final, p^∞; cuando $t = \infty$, tenemos $p^\infty = 2p^0$; por tanto, obtenemos

$$\frac{1}{p^\infty - p} = \frac{2}{p^\infty} + \frac{kt}{RT}.$$

El lado izquierdo de la ecuación puede graficarse en función de t para obtener la constante de velocidad.

32.5.1 Reacciones de segundo orden con dos reactivos

Considérese una reacción del tipo

$$(-\nu_A)\text{A} + (-\nu_B)\text{B} \longrightarrow \text{Productos.} \tag{32.34}$$

Hay que recordar que los coeficientes estequiométricos, ν_A y ν_B son negativos; por tanto, $-\nu_A$ y $-\nu_B$ son números positivos. Si las concentraciones instantáneas de A y B son c_A y c_B, y suponiendo que la reacción es de primer orden respecto a A y B, el orden global es dos y la ley de velocidad puede expresarse como

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = kc_Ac_B. \tag{32.35}$$

Obsérvese que

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{1}{\nu_A}\frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{\nu_B}\frac{dc_B}{dt}, \tag{32.36}$$

de manera que la ley de velocidad de la ecuación (32.35) podría escribirse en función de la velocidad de desaparición de A o de B:

$$\frac{1}{\nu_A}\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B \qquad \text{o bien} \qquad \frac{1}{\nu_B}\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B. \tag{32.37}$$

Aun cuando estas formas son físicamente significativas, no son apropiadas para la integración de la ley de velocidad.

Para dar a la ecuación (32.35) una forma integrable, expresamos c_A y c_B en función de ξ/V dividiendo la ecuación (32.2) por V; esto da

$$c_A = c_A^0 + \nu_A \frac{\xi}{V} \qquad \text{y} \qquad c_B = c_B^0 + \nu_B \frac{\xi}{V}, \tag{32.38}$$

en la que c_A^0 y c_B^0 son las concentraciones iniciales de A y B. Sustituyendo estos valores de c_A y c_B en la ecuación (32.35), tenemos

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = k\left(c_A^0 + \nu_A \frac{\xi}{V}\right)\left(c_B^0 + \nu_B \frac{\xi}{V}\right).$$

Después factorizamos el producto $(-\nu_A)(-\nu_B)$ en el lado derecho para obtener

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = (-\nu_A)(-\nu_B)k\left(\frac{c_A^0}{-\nu_A} - \frac{\xi}{V}\right)\left(\frac{c_B^0}{-\nu_B} - \frac{\xi}{V}\right).$$

Para simplificar la notación, definimos

$$y_A^0 = \frac{c_A^0}{-\nu_A}; \qquad y_B^0 = \frac{c_B^0}{-\nu_B}; \qquad y = \frac{\xi}{V}.$$

Entonces la ley de velocidad resulta

$$\frac{dy}{dt} = \nu_A \nu_B k(y_A^0 - y)(y_B^0 - y).$$

Separando variables, obtenemos

$$\frac{dy}{(y_A^0 - y)(y_B^0 - y)} = \nu_A \nu_B k\, dt. \tag{32.39}$$

Distinguimos dos casos.

Caso 1. $y_A^0 = y_B^0$. En este caso, las sustancias A y B están presentes en la relación estequiométrica requerida; la ecuación (32.39) se convierte en

$$\frac{dy}{(y_A^0 - y)^2} = \nu_A \nu_B k\, dt. \tag{32.40}$$

Integrando desde $(y = 0,\ t = 0)$ hasta (y, t), resulta

$$\int_0^y \frac{dy}{(y_A^0 - y)^2} = \nu_A \nu_B k \int_0^t dt,$$

o bien

$$\frac{1}{y_A^0 - y} - \frac{1}{y_A^0} = \nu_A \nu_B kt. \tag{32.41}$$

Esto puede escribirse en función de las concentraciones de A o de B:

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0} + (-\nu_B)kt \qquad \text{o} \qquad \frac{1}{c_B} = \frac{1}{c_B^0} + (-\nu_A)kt. \tag{32.42}$$

En estas circunstancias, la ley de velocidad es muy similar a la ley de segundo orden con un solo reactivo. El recíproco de cualquier concentración se representa gráficamente en función de t para determinar la constante de velocidad.

Caso 2. $y_A^0 \neq y_B^0$. En este caso, los dos reactivos están presentes en una relación arbitraria, no en la relación estequiométrica requerida. Utilizando el método de las fracciones parciales†, podemos escribir de nuevo la ecuación (32.39) como:

$$\left(\frac{1}{y_B^0 - y_A^0}\right)\left(\frac{-dy}{y_A^0 - y}\right) + \left(\frac{1}{y_A^0 - y_B^0}\right)\left(\frac{-dy}{y_B^0 - y}\right) = -\nu_A \nu_B k\, dt.$$

Se ha introducido un signo menos en cada término por conveniencia matemática. Multiplicando cada lado por $y_B^0 - y_A^0$ e integrando desde $(y = 0,\ t = 0)$ hasta (y, t), resulta

$$\int_0^y \frac{-dy}{y_A^0 - y} - \int_0^y \frac{-dy}{y_B^0 - y} = -\nu_A \nu_B k(y_B^0 - y_A^0) \int_0^t dt,$$

que se convierte en

$$\ln \frac{y_A^0 - y}{y_A^0} - \ln \frac{y_B^0 - y}{y_B^0} = -\nu_A \nu_B k(y_B^0 - y_A^0)t. \tag{32.43}$$

Cuando reemplazamos las y por sus equivalentes en concentraciones, esta ecuación es

$$\ln \frac{c_A}{c_A^0} - \ln \frac{c_B}{c_B^0} = -k(\nu_B c_A^0 - \nu_A c_B^0)t. \tag{32.44}$$

Esta ecuación se parece mucho a la ley de primer orden de la ecuación (32.16) y se reduce a ella en circunstancias límite. Por ejemplo, supongamos que B está presente en un gran exceso, tan grande que $y_B^0 - y_A^0 \approx y_B^0$ y $c_B/c_B^0 \approx 1$ a través del curso de la reacción. La ecuación (32.44) se reduce entonces a

$$\ln \frac{c_A}{c_A^0} = -(-\nu_A k c_B^0)t, \tag{32.45}$$

que es la ley de primer orden [Ec. (32.16)] con una constante de velocidad efectiva de primer orden igual a $-\nu_A k c_B^0$. Igualmente, si A se encuentra en gran exceso, la ecuación (32.44) se reduce a

$$\ln \frac{c_B}{c_B^0} = -(-\nu_B k c_A^0)t, \tag{32.46}$$

con una constante de velocidad efectiva de primer orden igual a $-\nu_B k c_A^0$. Cuando las concentraciones de los reactivos se han ajustado de manera que la reacción sigue una ley de velocidad como la ecuación (32.45) o la (32.46), la ley de velocidad se denomina a veces ley de «seudo primer orden»; las cantidades, $-\nu_A k c_B^0$ y $-\nu_B k c_A^0$ se conocen como constantes de velocidad de «seudo primer orden».

† El método de las fracciones parciales se describe en textos de cálculo elemental.

Si A y B están presentes en concentraciones comparables, podemos graficar la cantidad del lado izquierdo de la ecuación (32.44) en función de t para determinar la constante de velocidad. Esta gráfica debe ser una línea recta con una pendiente de $-k(\nu_B c_A^0 - \nu_A c_B^0)$. Las demás cantidades son conocidas, así que k puede obtenerse a partir de la pendiente.

32.6 REACCIONES DE ORDEN SUPERIOR

Las reacciones de orden superior al segundo son a veces importantes. Una ecuación de velocidad de tercer orden puede tener cualquiera de las formas

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = kc_A^3, \qquad \frac{d(\xi/V)}{dt} = kc_A^2 c_B, \qquad \frac{d(\xi/V)}{dt} = kc_A c_B^2, \qquad \text{o} \qquad \frac{d(\xi/V)}{dt} = kc_A c_B c_C,$$

y así sucesivamente. Estas ecuaciones pueden integrarse directamente o después de expresar todas las concentraciones en función de una sola variable, como en el ejemplo anterior. El procedimiento es directo, pero los resultados no tienen interés general suficiente como para analizarlos aquí en detalle. Las reacciones más comunes de tercer orden son varias que comprenden el óxido nítrico; por ejemplo

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2, \qquad \frac{d(\xi/V)}{dt} = kc_{NO}^2 c_{O_2},$$

$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl, \qquad \frac{d(\xi/V)}{dt} = kc_{NO}^2 c_{Cl_2}.$$

32.7 DETERMINACION DEL ORDEN DE UNA REACCION

Como la velocidad de una reacción puede ser proporcional a diferentes potencias de las concentraciones de los diferentes reactivos, necesitamos determinar la dependencia de la velocidad de cada una de estas concentraciones. Si, por ejemplo, la velocidad es $kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$ y si B y C están presentes en gran exceso (mientras que la concentración de A es muy pequeña), las concentraciones de B y C permanecerán efectivamente constantes en toda la reacción. La velocidad será entonces proporcional sólo a c_A^α. Alterando la concentración inicial de A, podemos determinar el orden α. El procedimiento se repite con A y C en exceso para determinar β, y así sucesivamente. Este es el método de aislamiento para determinar el orden de una reacción. Utilizamos esta idea para derivar las ecuaciones (32.45) y (32.46).

Supongamos que una reacción es de orden α-ésimo respecto al reactivo A y que todos los demás reactivos se encuentran en exceso. Entonces, la ley de velocidad es

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma, \ldots,$$

que puede escribirse como

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = k' c_A^\alpha,$$

donde $k' = (kc_B^{\beta} c_C^{\gamma} \ldots)$ es efectivamente una constante. Podemos reemplazar $d(\xi/V)/dt$ por $(1/\nu_A)(dc_A/dt$, para convertir la ecuación en

$$-\frac{dc_A}{dt} = (-\nu_A)k'c_A^{\alpha}.$$

Tomando el logaritmo de ambos lados de esta ecuación, obtenemos

$$\log_{10}\left(-\frac{dc_A}{dt}\right) = \log_{10}(-\nu_A k') + \alpha \log_{10} c_A, \tag{32.47}$$

que puede usarse como sigue: se construye una gráfica de c_A en función de t a partir de los datos. La pendiente de la curva, dc_A/dt, se mide a diferentes valores de t; el valor de c_A correspondiente se lee en la gráfica. Se grafica entonces el logaritmo de $(-dc_A/dt)$ en función de $\log_{10} c_A$. La pendiente de la línea es el orden de la reacción.

La ecuación (32.47) puede utilizarse de otra forma. La pendiente inicial de la curva de c_A en función de t se mide para varias concentraciones iniciales diferentes. Entonces, se grafica el logaritmo de la pendiente inicial en función del logaritmo de la concentración inicial. La pendiente de esta gráfica, de acuerdo con la ecuación (32.47), es el orden de la reacción.

Hay que decir que la consideración de las incertidumbres de los datos, a veces, es bastante difícil decidir si la reacción es de primero o de segundo orden.

32.8 DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD DE REACCION DE LA TEMPERATURA

Con muy pocas excepciones, la velocidad de las reacciones aumenta (a menudo de forma muy marcada) con la temperatura. Arrhenius fue el primero en proponer la relación entre la constante de velocidad k y la temperatura:

$$k = Ae^{-E^*/RT}. \tag{32.48}$$

La constante A se denomina *factor de frecuencia* o factor preexponencial; E^* es la *energía de activación*. Llevando la ecuación (32.48) a la forma logarítmica, tenemos

$$\log_{10} k = \log_{10} A - \frac{E^*}{2{,}303RT}; \tag{32.49}$$

es evidente que determinando el valor de k para varias temperaturas, la representación gráfica de $\log_{10} k$ en función de $1/T$ dará como resultado la energía de activación a partir de la pendiente de la curva, y el factor de la frecuencia a partir de la ordenada en el origen. Aunque el factor de frecuencia puede depender ligeramente de la temperatura, a menos que el intervalo de temperatura sea muy grande, este efecto puede ignorarse. La determinación de la energía de activación es un objetivo importante para cualquier investigación cinética.

La justificación teórica de la ecuación de Arrhenius se hará en el próximo capítulo. Podemos dar una idea cualitativa del significado de la ecuación para una reacción que se produce por la colisión de dos moléculas. En este caso, la velocidad de reacción será proporcional a Z, el número de colisiones por segundo. Por otra parte, si suponemos

que no todas las colisiones son efectivas, sino sólo aquellas con un valor energético mayor que el valor crítico E^*, entonces la velocidad de la reacción tendrá la forma

$$N_A \frac{d(\xi/V)}{dt} = Ze^{-E^*/RT}, \tag{32.50}$$

debido a que la fracción de colisiones que tienen energías mayores que E^* es $\exp(-E^*/RT)$ siempre que $E^* \gg RT$. La forma de la ecuación (32.50) es la requerida en este caso para obtener la ecuación de Arrhenius de la constante de velocidad.

32.9 MECANISMO

En la sección 32.3 se indicó que los exponentes de las concentraciones de la ley de velocidad no tienen ninguna relación con los coeficientes estequiométricos de la ecuación química balanceada. Esto acontece porque la ecuación química total no da información acerca del *mecanismo* de la reacción. Entendemos por mecanismo de la reacción el proceso detallado por medio del cual los reactivos se transforman en productos. La velocidad requerida por un sistema para alcanzar el equilibrio depende del mecanismo del proceso, mientras que el estado de equilibrio en sí mismo es independiente del mecanismo y depende sólo de las energías de Gibbs relativas. Por el análisis de la posición de equilibrio pueden obtenerse valores de los cambios de la energía de Gibbs, entropía y entalpía. Por el estudio de la velocidad de reacción en diversas condiciones, puede lograrse información sobre el mecanismo. El análisis cinético suele ser complicado y exige a menudo cierto grado de ingenio en la interpretación de los datos, ya que hay las mismas probabilidades de que el mecanismo sea complicado como de que no lo sea. A menudo acontece que no es posible decidir sólo a partir de datos cinéticos cuál de los diferentes mecanismos razonables es el mecanismo real de la reacción. Con demasiada frecuencia es imposible distinguir con seguridad cuál, por ejemplo, de dos mecanismos es el real. Lo único que podemos decir es que uno es más factible que el otro.

El planteamiento del problema del mecanismo de una reacción química empieza con la resolución de la reacción postulando una secuencia de reacciones *elementales*. Una reacción elemental es aquella que ocurre en una sola etapa. Como un ejemplo, consideremos la reacción

$$H_2 + I_2 \longrightarrow HI + HI.$$

Al chocar la molécula de H_2 con la de I_2, podemos suponer que adquieren la configuración momentánea

$$\begin{matrix} H\cdots I \\ | \quad | \\ H\cdots I \end{matrix}$$

y que este complejo puede disociarse en dos moléculas de HI. La secuencia de los hechos se ilustra de la manera siguiente:

$$\begin{matrix} H & & I \\ | & + & | \\ H & & I \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H\cdots I \\ | \quad | \\ H\cdots I \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HI \\ + \\ HI \end{matrix}$$

aproximación colisión separación

Por tanto, en esta etapa simple de colisión se consumen los reactivos y se forman los productos. El inverso de este proceso es también una reacción elemental: el choque de dos moléculas de HI para formar H_2 e I_2.

Una reacción elemental que comprenda dos moléculas, como la anterior es una reacción *bimolecular*. Una reacción *unimolecular* es una reacción elemental que incluye sólo una molécula; por ejemplo, la disociación de una molécula como el HO_2:

$$HO_2 \longrightarrow H + O_2.$$

En una sola etapa, la molécula de HO_2 se descompone en dos fragmentos. La reacción inversa,

$$H + O_2 \longrightarrow HO_2,$$

es una reacción elemental, pero de carácter bimolecular. Sólo las reacciones elementales pueden caracterizarse por su *molecularidad*; los adjetivos «unimolecular» y «bimolecular» no significan nada en reacciones complejas, las cuales tienen una secuencia de muchas etapas elementales.

Las leyes de velocidad en reacciones elementales pueden expresarse de inmediato. En cualquier conjunto de condiciones prescritas, la probabilidad de que una molécula A se descomponga en fragmentos por unidad de tiempo es constante. Así, para la reacción unimolecular elemental

$$A \longrightarrow \text{fragmentos},$$

la ecuación de velocidad es

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = kc_A. \tag{32.51}$$

Como la probabilidad de descomponerse por unidad de tiempo es constante, cuanto mayor sea el número de moléculas presentes, mayor será la rapidez de consumo; de aquí la ecuación de velocidad (32.51).

Para una reacción bimolecular, la velocidad depende del número de colisiones por unidad de tiempo; en la sección 30.5 se mostró que el número de colisiones entre moléculas iguales es proporcional al cuadrado de la concentración; por tanto, para una reacción bimolecular elemental del tipo

$$2A \longrightarrow \text{Productos},$$

la ecuación de la velocidad es

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = kc_A^2. \tag{32.52}$$

De forma similar, el número de colisiones por segundo entre moléculas desiguales es proporcional al producto de las concentraciones de las dos clases de moléculas; de aquí que para la reacción bimolecular elemental del tipo

$$A + B \longrightarrow \text{Productos},$$

la ecuación de velocidad sea

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = kc_A c_B. \tag{32.53}$$

Una reacción trimolecular es una reacción elemental que implica la colisión simultánea de tres moléculas:

$$A + B + C \longrightarrow \text{Productos},$$

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = kc_A c_B c_C. \tag{32.54}$$

La frecuencia de ocurrencia de colisiones de tres cuerpos es mucho más pequeña que en el caso de dos. En consecuencia, si para el desarrollo de la reacción es esencial una etapa trimolecular, ésta será muy lenta.

El análisis de las ecuaciones (32.51), (32.52) y (32.53) muestra que para reacciones elementales, el orden de la reacción puede deducirse de los coeficientes estequiométricos. Esto es cierto *sólo para reacciones elementales.*

32.10 REACCIONES OPUESTAS; REACCION HIDROGENO-YODO

La reacción en fase gaseosa del hidrógeno con el yodo, estudiada a fondo por Bodenstein en la década de 1890, proporciona un ejemplo clásico de reacciones opuestas de segundo orden. Entre 300 y 500 °C, la reacción procede a velocidades fáciles de medir. Si suponemos que el mecanismo es simple, compuesto de una reacción elemental y su inversa†,

$$H_2 + I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2HI,$$

entonces la velocidad neta de reacción es la velocidad de la reacción directa menos la velocidad de la acción inversa. Como ambas son reacciones elementales, tenemos

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = k_1 c_{H_2} c_{I_2} - k_{-1} c_{HI}^2. \tag{32.55}$$

En equilibrio, $d(\xi/V)/dt = 0$, y la ecuación (32.55) puede expresarse en la forma

$$\frac{(c_{HI})_e^2}{(c_{H_2})_e (c_{I_2})_e} = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

El lado izquierdo de la ecuación es el cociente propio de las concentraciones de equilibrio, la constante de equilibrio; por tanto,

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}. \tag{32.56}$$

La constante de equilibrio de una reacción *elemental* es igual a la relación de las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa. Esta relación es correcta *sólo* para reacciones elementales.

Si ξ es el avance de la reacción en el tiempo t, podemos escribir

$$c_{H_2} = a - y, \qquad c_{I_2} = b - y, \qquad c_{HI} = 2y,$$

† Se acostumbra a escribir la constante de velocidad para la reacción directa sobre la flecha, y la de la reacción inversa, debajo.

donde a y b son las concentraciones iniciales de H_2 e I_2, respectivamente, e $y = \xi/V$. (Hemos supuesto que en un principio no hay HI presente.) Cuando usamos esta notación, la ley de velocidad se convierte en

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a - y)(b - y) - k_{-1}(4y^2). \tag{32.57}$$

La ecuación (32.56) proporciona $k_{-1} = k_1/K$; entonces la ley de velocidad, después de eliminar los paréntesis, es

$$\frac{dy}{dt} = k_1\left(1 - \frac{4}{K}\right)\left[y^2 - \frac{(a + b)y}{1 - 4/K} + \frac{ab}{1 - 4/K}\right]. \tag{32.57a}$$

Podemos escribir la expresión dentro de los paréntesis como un producto, $(y_1 - y)(y_2 - y)$, donde y_1 e y_2 son las raíces de la expresión. Entonces

$$y_1 = \frac{a + b + m}{2(1 - 4/K)}, \qquad y_2 = \frac{a + b - m}{2(1 - 4/K)}, \qquad m = \sqrt{(a - b)^2 + 16ab/K}.$$

Obsérvese que m, y_1 e y_2 son cantidades conocidas y se calculan a partir de las concentraciones iniciales a y b, y la constante de equilibrio K. Las raíces, y_1 e y_2, son los valores posibles de equilibrio de y; y_1 es una raíz extraña e y_2 es el valor de equilibrio.

La ecuación de velocidad se convierte en

$$\frac{dy}{(y_1 - y)(y_2 - y)} = k_1\left(1 - \frac{4}{K}\right)dt.$$

Utilizando el método de fracciones parciales, podemos escribir

$$\frac{-dy}{y_1 - y} - \frac{-dy}{y_2 - y} = -k_1\left(1 - \frac{4}{K}\right)(y_2 - y_1)\,dt.$$

Integrando desde $(y = 0, t = 0)$ hasta (y, t) y usando $y_2 - y_1 = -m/(1 - 4/K)$, tenemos

$$\int_0^y \frac{-dy}{y_1 - y} - \int_0^y \frac{-dy}{y_2 - y} = k_1 m \int_0^t dt;$$

y finalmente,

$$\ln \frac{y_1 - y}{y_1} - \ln \frac{y_2 - y}{y_2} = k_1 m t. \tag{32.58}$$

Usando los parámetros conocidos K, a, b y los valores medidos de y como una función de t, podemos graficar el lado izquierdo de la ecuación (32.58) contra t para obtener el valor de la constante de velocidad k_1 a partir de la pendiente. El valor de K se mide independientemente. Empleando la ecuación (32.58), Bodenstein obtuvo valores satisfactorios de la constante de velocidad a varias temperaturas.

La ecuación (32.58) debe compararse con la ley de velocidad de seguno orden sin la reacción inversa [Ec. (32.43)] que con $\nu_A = \nu_B = -1$ puede escribirse como

$$\ln \frac{a - y}{a} - \ln \frac{b - y}{b} = k(a - b)t. \tag{32.59}$$

La similitud entre las dos ecuaciones es clara. En el límite, cuando $K \to \infty$, la ecuación (32.58) se reduce a la (32.59).

Durante muchos años, la reacción hidrógeno-yodo ha sido el ejemplo tradicional de las reacciones opuestas de segundo orden. Los trabajos recientes de J. H. Sullivan indican que el mecanismo no es tan simple como hemos supuesto aquí; de hecho, el mecanismo parece ahora no resuelto. Para un análisis adicional y referencias véase R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* **48**, 323 (1968).

32.11 REACCIONES CONSECUTIVAS

Cuando es necesario que una reacción proceda a través de varias etapas elementales sucesivas antes de que se forme el producto, la velocidad de la reacción está determinada por las velocidades de todas las etapas. Si una de estas reacciones es mucho más lenta que cualquiera de las otras, entonces la velocidad dependerá solo de la velocidad de esta etapa más lenta. El paso más lento se conoce como *paso determinante de la velocidad*. La situación es análoga a una corriente de agua que fluye a través de una serie de tubos de diferentes diámetros. La velocidad de salida del agua dependerá de la velocidad a la que puede pasar a través del tubo más estrecho. Una buena ilustración de esta característica de las reacciones consecutivas lo ofrece el mecanismo de activación de Lindemann para descomposiciones unimoleculares.

32.12 DESCOMPOSICIONES UNIMOLECULARES; MECANISMO DE LINDEMANN

Antes de 1922, la existencia de descomposiciones unimoleculares suponía un grave problema para la interpretación. La etapa unimolecular elemental consiste en la rotura de una molécula en fragmentos:

$$\text{A} \longrightarrow \text{Fragmentos}$$

Si esto ocurre, se debe a que el contenido de energía de la molécula es muy grande. De alguna manera entra demasiada energía en un grado de libertad vibracional determinado; esta vibración produce, entonces, la disociación de la molécula en fragmentos.

Las moléculas que tienen este exceso de energía se descomponen. Para que la descomposición continúe, otras moléculas deben adquirir un exceso de energía. ¿Cómo adquieren las moléculas esta energía extra? En 1919, Perrin sugirió que esta energía era suministrada por radiación, esto es, por la absorción de luz. La hipótesis de radiación implica que en ausencia de luz la reacción no ocurrirá. Las pruebas experimentales inmediatas de esta hipótesis mostraron que era errónea, y el rompecabezas persistió. Parecía que las moléculas no podían ganar la energía requerida mediante choques con otras moléculas, ya que la velocidad de colisión depende del cuadrado de la concentración; esto haría que la reacción fuera de segundo orden, mientras que se observa que es de primer orden.

En 1922, Lindemann propuso un mecanismo por medio del cual las moléculas podían ser activadas por colisiones y la reacción ser, sin embargo, de primer orden. La molécula se activa por la colisión

$$\text{A} + \text{A} \xrightarrow{k_1} \text{A}^* + \text{A},$$

donde A es una molécula normal, y A*, una molécula activada. La colisión entre dos mo-

léculas normales de A produce una molécula activada A*, que tiene un exceso de energía en los diferentes grados de libertad vibracionales; la molécula que queda es deficiente en energía.

Una vez que se forma la molécula activada, puede tener uno de los dos destinos siguientes: puede desactivarse por colisión,

$$A^* + A \xrightarrow{k_{-1}} A + A,$$

o puede descomponerse en productos,

$$A^* \xrightarrow{k_2} \text{Productos.}$$

La velocidad de desaparición de A es la velocidad de la última reacción:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_{A^*}. \tag{32.60}$$

Con esta ecuación nos enfrentamos al problema de expresar la concentración de una especie activa en términos de la concentración de la especie normal. Suponemos que, poco después de empezar la reacción, se alcanza un estado estacionario en el que la concentración de las moléculas activadas no cambia mucho, de forma que $(dc_{A^*}/dt) = 0$. Esta es la *aproximación de estado estacionario*. Como A* se forma en la primera reacción y se elimina en las otras, tenemos

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = 0 = k_1 c_A^2 - k_{-1} c_A c_{A^*} - k_2 c_{A^*}.$$

Usando esta ecuación, podemos expresar c_{A^*} en función de c_A, la concentración de las moléculas normales,

$$c_{A^*} = \frac{k_1 c_A^2}{k_{-1} c_A + k_2}.$$

Este valor de c_{A^*} da a la ley de velocidad [Ec. (32.60)] la forma

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_2 k_1 c_A^2}{k_{-1} c_A + k_2}. \tag{32.61}$$

Hay dos formas límite importantes de la ecuación (32.61).

Caso 1. $k_{-1} c_A \ll k_2$. Supongamos que la velocidad de descomposición, $k_2 c_{A^*}$, es extremadamente rápida, tan rápida que tan pronto como la molécula activada se forma, se descompone. Por tanto, no hay tiempo para que ocurra la colisión de desactivación, y la velocidad de desactivación es muy pequeña comparada con la velocidad de descomposición. Entonces, $k_{-1} c_A c_{A^*} \ll k_2 c_{A^*}$, o bien $k_{-1} c_A \ll k_2$. De ahí que el denominador $k_{-1} c_A + k_2 \approx k_2$, y la ecuación (32.61) se convierte en

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A^2. \tag{32.62}$$

La velocidad de la reacción es igual a la velocidad a la que se forman las moléculas ac-

tivadas, ya que las moléculas activadas se descomponen inmediatamente. Las cinéticas son de segundo orden, por ser la colisión un proceso de segundo orden.

Caso 2. $k_{-1}c_A \gg k_2$. Si después de la activación pasa un tiempo apreciable antes de que la molécula se descomponga, entonces hay la oportunidad de que la molécula activada participe en un número de colisiones que pueden desactivarla. Si el intervalo de tiempo es largo, la velocidad de desactivación, $k_{-1}c_Ac_{A^*}$, es mucho mayor que la velocidad de descomposición, $k_2c_{A^*}$. Esto significa que $k_{-1}c_A \gg k_2$, y $k_{-1}c_A + k_2 \approx k_{-1}c_A$. Esto lleva la ecuación (32.61) a la forma

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)c_A, \tag{32.63}$$

y la ley de velocidad es de primer orden. El destino usual de una molécula activada es desactivarse por colisión. Se descompone una fracción muy pequeña de moléculas activadas para dar productos.

En una reacción en fase gaseosa, la altas presiones aumentan el número de colisiones, de manera que $k_{-1}c_A$ es grande y la velocidad es de primer orden. El suministro de moléculas activadas es adecuado, y la velocidad a la cual se descomponen limita la velocidad de la reacción. A bajas presiones, el número de colisiones disminuye, $k_{-1}c_A$ es pequeño y la velocidad es de segundo orden. La velocidad depende, entonces, de la velocidad a la que las moléculas activadas se producen por colisiones.

La «constante» de velocidad aparente de primer orden disminuye a bajas presiones. Físicamente, la disminución en el valor de la constante de velocidad a bajas presiones es un resultado de la disminución en el número de colisiones de activación. Si la presión aumenta por la adición de un gas inerte, la constante de velocidad aumenta de nuevo su valor, mostrando que las moléculas pueden activarse por colisión con una molécula de un gas inerte, así como por colisión con una de su mismo tipo. Se han estudiado varias reacciones de primer orden sobre un intervalo suficientemente amplio de presión para confirmar la forma general de la ecuación (32.61). El mecanismo de Lindemann es aceptado como el mecanismo de activación de la molécula.

32.13 REACCIONES COMPLEJAS; REACCION HIDROGENO-BROMO

La ley cinética de la reacción hidrógeno-bromo es mucho más complicada que la reacción hidrógeno-yodo. La estequiometría es la misma,

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr,$$

pero la ley de velocidad, establecida por M. Bodenstein y S. C. Lind en 1906, está expresada por la ecuación

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \dfrac{m[HBr]}{[Br_2]}}, \tag{32.64}$$

donde k y m son constantes, y usamos corchetes para indicar la concentración de las especies. La presencia del término $[HBr]/[Br_2]$ en el denominador, implica que la presencia del producto disminuye la velocidad de la reacción; es decir, actúa como un inhibidor. Sin embargo, la inhibición es menor si la concentración de bromo es alta.

La ecuación (32.64) no se explicó hasta 1919, cuando J. A. Christiansen, K. F. Herzfeld y M. Polanyi propusieron independientemente el mecanismo correcto. El mecanismo consta de cinco reacciones elementales:

(1) $$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br,$$

(2) $$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H,$$

(3) $$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br,$$

(4) $$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br,$$

(5) $$2Br \xrightarrow{k_5} Br_2.$$

El HBr se forma en las reacciones (2) y (3) y se elimina en la reacción (4), así que la velocidad de formación del HBr, es

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr]. \tag{32.65}$$

La dificultad con esta expresión consiste en que incluye las concentraciones de átomos de H y de Br, las concentraciones de estos átomos no son fáciles de medir; por tanto, la ecuación es inútil a menos que podamos expresar la concentración de los átomos en función de las concentraciones de las moléculas, H_2, Br_2 y HBr. Como las concentraciones de los átomos son, en todo caso, muy pequeñas, suponemos que se alcanza un estado estacionario en el que la concentración de los átomos no cambia con el tiempo; los átomos se consumen a la misma velocidad a la que se forman. Según las reacciones elementales, las velocidades de formación de los átomos de bromo y de los átomos de hidrógeno son:

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - 2k_5[Br]^2;$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr].$$

Las condiciones de estado estacionario son $d[Br]/dt = 0$ y $d[H]dt = 0$; por lo cual, estas ecuaciones son

$$0 = 2k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - 2k_5[Br]^2;$$

$$0 = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr].$$

Sumando estas dos ecuaciones, obtenemos $0 = 2k_1[Br_2] - 2k_5[Br]^2$, que da como resultado

$$[Br] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[Br_2]^{1/2}. \tag{32.66}$$

Por la segunda ecuación, tenemos

$$[H] = \frac{k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}. \tag{32.67}$$

Usando estos valores para [Br] y [H] en la ecuación (32.65), después de agrupar los términos y dividir el numerador y el denominador por $k_3[Br_2]$, obtenemos

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4[HBr]}{k_3[Br_2]}}. \tag{32.68}$$

Esta ecuación tiene la misma forma de la ecuación (32.64), la ecuación empírica de Bodenstein y Lind. (La forma integrada de esta ecuación no tiene mayor utilidad.)

Hay varios aspectos de interés en este mecanismo. Primero, la reacción se inicia por la disociación de una molécula de Br_2 en átomos. Una vez formados los átomos de bromo, un átomo simple puede producir gran número de moléculas de HBr mediante la secuencia de las reacciones (2) y (3). Estas reacciones forman una *cadena* en la cual se consume una especie activa, Br o H, se genera el producto y se regenera la especie activa. Estas son reacciones de *propagación en cadena*. La reacción (4) propaga la cadena en el sentido de que la especie activa, H, es sustituida por otra especie activa, Br, pero el producto, HBr, es consumido por esta reacción, disminuyendo la rapidez neta de formación del HBr. La reacción (4) es un ejemplo de una reacción *inhibidora*. La reacción final (5) consume especies activas y, por tanto, es una reacción de *terminación de la cadena*.

Al comparar las reacciones (3) y (4), es evidente que el Br_2 y el HBr compiten por los átomos de H; el éxito del HBr en esta competencia, determinada por las velocidades relativas de las reacciones (4) y (3), determinará el alcance de la inhibición:

$$\frac{(\text{velocidad})_4}{(\text{velocidad})_3} = \frac{k_4[H][HBr]}{k_3[H][Br_2]} = \frac{k_4[HBr]}{k_3[Br_2]}.$$

Esto explica la forma del segundo término del denominador de la ecuación (32.68).

Como [HBr] = 0 para $t = 0$, la velocidad inicial de formación del HBr está dada por

$$\left[\frac{d[HBr]}{dt}\right]_0 = 2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2]_0[Br_2]_0^{1/2}.$$

Representando gráficamente [HBr] en función de t, se obtiene el valor límite de la pendiente $(d[HBr]/dt)_0$ para $t = 0$. Realizando esto para valores diferentes de las concentraciones iniciales $[H_2]_0$ y $[Br_2]_0$, se determina la constante $k = 2k_2(k_1/k_5)^{1/2}$.

32.14 MECANISMOS DE RADICALES LIBRES

En 1929, F. Paneth y W. Hofeditz detectaron la presencia de radicales de metilo libres al producirse la descomposición térmica del tetrametilo de plomo. El aparato empleado se ilustra en la figura 32.4. El tetrametilo de plomo es un líquido volátil. Después de evacuar el aparato, se pasa una corriente de H_2 a una presión aproximada de 100 Pa sobre el líquido, donde arrastra los vapores de $Pb(CH_3)_4$, desplazándolos a través del tubo. Los gases son extraídos en el otro extremo por una bomba de vacío de alta velocidad. El horno está en la posición M. Después de un breve periodo, se deposita un espejo de plomo en el tubo en M, formado por la descomposición del $Pb(CH_3)_4$. Si se mueve el horno a contracorriente

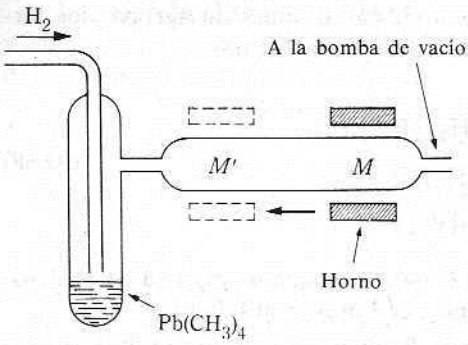


Fig. 32.4 Detección de radicales libres.

a la posición M', se forma un nuevo espejo en M', mientras que desaparece lentamente el espejo original en M.

La explicación del fenómeno reside en el hecho de que el $Pb(CH_3)_4$ se descompone al calentarse para dar plomo y radicales libres de metilo:

$$Pb(CH_3)_4 \longrightarrow Pb + 4\,CH_3.$$

El plomo se deposita como un espejo en la pared del tubo. Los radicales son barridos por el tubo, mezclados con la corriente del gas portador. Si los radicales encuentran un espejo de plomo corriente abajo, como en M, pueden consumirlo por la reacción

$$Pb + 4CH_3 \longrightarrow Pb(CH_3)_4.$$

Después del descubrimiento de Paneth, la técnica experimentó un gran desarrollo, sobre todo por F. O. Rice y sus colaboradores.

En 1934, F. O. Rice y K. F. Herzfeld pudieron demostrar que las leyes cinéticas observadas para muchas reacciones orgánicas podían interpretarse como mecanismos que incluían radicales libres. Demostraron que, aunque el mecanismo podía ser complejo, la ecuación cinética podía ser simple. Los mecanismos propuestos pudieron también explicar los productos formados en la reacción.

32.14.1 La descomposición del etano

A modo de ejemplo, el mecanismo de Rice-Herzfeld para la descomposición del etano es

$$\text{(1)} \qquad C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2CH_3,$$

$$\text{(2)} \qquad CH_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H_5,$$

$$\text{(3)} \qquad C_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H,$$

$$\text{(4)} \qquad H + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + C_2H_5,$$

$$\text{(5)} \qquad H + C_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_2H_6.$$

Las reacciones (1) y (2) se requieren para la iniciación, (3) y (4) constituyen la cadena y

(5) es la etapa final. Los productos principales son los que se forman en la cadena, de modo que la reacción general puede expresarse como

$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2.$$

Se produce una pequeña cantidad de CH_4.

La velocidad de desaparición del C_2H_6 es

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_1[C_2H_6] + k_2[CH_3][C_2H_6] + k_4[H][C_2H_6] - k_5[H][C_2H_5]. \quad (32.69)$$

Las condiciones del estado estacionario son:
para CH_3,

$$0 = \frac{d[CH_3]}{dt} = 2k_1[C_2H_6] - k_2[CH_3][C_2H_6];$$

para C_2H_5,

$$0 = \frac{d[C_2H_5]}{dt} = k_2[CH_3][C_2H_6] - k_3[C_2H_5] + k_4[H][C_2H_6] - k_5[H][C_2H_5];$$

para H,

$$0 = \frac{d[H]}{dt} = k_3[C_2H_5] - k_4[H][C_2H_6] - k_5[H][C_2H_5].$$

La solución de la primera ecuación da como resultado

$$[CH_3] = \left(\frac{2k_1}{k_2}\right). \quad (32.70)$$

La suma de las tres ecuaciones da $0 = 2k_1[C_2H_6] - 2k_5[H][C_2H_5]$, o bien

$$[H] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)\frac{[C_2H_6]}{[C_2H_5]}. \quad (32.71)$$

Aplicando este resultado en la última ecuación de estado estacionario, obtenemos

$$[C_2H_5]^2 - \left(\frac{k_1}{k_3}\right)[C_2H_6][C_2H_5] - \left(\frac{k_1k_4}{k_3k_5}\right)[C_2H_6]^2 = 0,$$

que debe resolverse para $[C_2H_5]$:

$$[C_2H_5] = [C_2H_6]\left[\frac{k_1}{2k_3} + \sqrt{\left(\frac{k_1}{2k_3}\right)^2 + \left(\frac{k_1k_4}{k_3k_5}\right)}\right].$$

Como k_1, la constante de velocidad para la etapa inicial, es muy pequeña, sus potencias son despreciables; por tanto, tenemos

$$[C_2H_5] = \left(\frac{k_1k_4}{k_3k_5}\right)^{1/2}[C_2H_6]. \quad (32.72)$$

Así, el valor de [H] es

$$[\mathrm{H}] = \left(\frac{k_1 k_3}{k_4 k_5}\right)^{1/2}. \tag{32.73}$$

Combinando la ecuación (32.71) con la (32.69), resulta

$$-\frac{d[\mathrm{C_2H_6}]}{dt} = \{k_2[\mathrm{CH_3}] + k_4[\mathrm{H}]\}[\mathrm{C_2H_6}]. \tag{32.74}$$

Usando los valores de $[\mathrm{CH_3}]$ y [H] de las ecuaciones (32.70) y (32.73) en la ecuación (32.74), queda

$$-\frac{d[\mathrm{C_2H_6}]}{dt} = \left[2k_1 + \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5}\right)^{1/2}\right][\mathrm{C_2H_6}],$$

o, despreciando las potencias más altas de k_1,

$$-\frac{d[\mathrm{C_2H_6}]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5}\right)^{1/2}[\mathrm{C_2H_6}]. \tag{32.75}$$

La ecuación (32.75) es la ley de velocidad. A pesar de la complejidad del mecanismo, la reacción es de primer orden. La constante de velocidad se compone de las constantes de velocidad de las etapas elementales individuales.

El mecanismo de Rice-Herzfeld suele dar como resultado ecuaciones simples de velocidad; los órdenes de reacción previstos para diversas reacciones son $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$ y 2.

La velocidad de descomposición de compuestos orgánicos puede aumentar a menudo con la adición de compuestos como $\mathrm{Pb(CH_3)_4}$ o $\mathrm{Hg(CH_3)_2}$, los cuales introducen radicales libres en el sistema; se dice que estos compuestos *sensibilizan* la descomposición del compuesto orgánico. Por el contrario, un compuesto como el óxido nítrico se combina con los radicales libres anulando su acción en el sistema. Esto inhibe la reacción por rompimiento de cadenas.

32.15 DEPENDENCIA DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE UNA REACCION COMPLEJA DE LA TEMPERATURA

La constante de velocidad de cualquier reacción química depende de la temperatura; esta relación se expresa mediante la ecuación de Arrhenius [Ec. (32.48)]. Para una reacción compleja como la descomposición térmica del etano, en la cual, según la ecuación (32.75),

$$k = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5}\right)^{1/2},$$

la constante de velocidad para cada reacción elemental puede sustituirse por su valor según la ecuación de Arrhenius; $k_1 = A_1 \exp(-E_1^*/RT)$, y así sucesivamente. Entonces

$$k = \left(\frac{A_1 A_3 A_4}{A_5}\right)^{1/2} e^{-(1/2)(E_1^* + E_3^* + E_4^* - E_5^*)/RT}.$$

Esto es equivalente a la ecuación de Arrhenius para la reacción compleja

$$k = Ae^{-E^*/RT},$$

así que, por comparación, tenemos

$$A = \left(\frac{A_1 A_3 A_4}{A_5}\right)^{1/2}, \tag{32.76}$$

y

$$E^* = \tfrac{1}{2}(E_1^* + E_3^* + E_4^* - E_5^*). \tag{32.77}$$

Por tanto, si conocemos los valores de A y E^* para cada etapa elemental, pueden calcularse estos valores para la reacción. Para la descomposición del etano, $E_1^* = 350$ kJ/mol, $E_3^* = 170$ kJ/mol, $E_4^* = 30$ kJ/mol y $E_5^* = 0$. La energía de activación para la reacción debe ser

$$E^* = \tfrac{1}{2}(350 + 170 + 30) = 275 \text{ kJ/mol}.$$

Los valores experimentales encontrados para la energía de activación son de unos 290 kJ/mol. La concordancia entre el valor experimental y el previsto por el mecanismo es bastante razonable.

*32.16 CADENAS RAMIFICADAS; EXPLOSIONES

Una reacción altamente exotérmica que se desarrolle a una velocidad que sólo es intrínsecamente moderada puede, no obtante, hacer explosión. Si no se disipa el calor liberado, la temperatura aumenta rápidamente y la velocidad también. El resultado final es una explosión *térmica*.

Otro tipo de explosión se debe a la *ramificación de la cadena*. En el análisis de las reacciones en cadena empleamos la suposición de estado estacionario y equilibramos la velocidad de producción de especies activas con la de destrucción. En los casos descritos hasta el momento, este análisis estableció valores para la concentración de radicales que eran finitos y pequeños en todas las circunstancias. Dos cosas están claras respecto a la suposición de estado estacionario. Primero, es evidente que no puede ser *exactamente* correcto; y segundo, que debe ser casi correcto. Si no fuese casi correcto, la concentración de las especies activas cambiaría considerablemente con el tiempo. Si la concentración de las especies activas descendiese de forma apreciable, la reacción disminuiría y se detendría antes de alcanzar la posición de equilibrio. Por otra parte, si la concentración de las especies activas aumentase de forma apreciable con el tiempo, la reacción aumentaría muy rápido. Esto a su vez haría mayor la concentración de las especies activas y la reacción se desarrollaría a una velocidad explosiva. De hecho, si especies activas como átomos y radicales se originan con más velocidad de la que se consumen, se producen explosiones.

Si en alguna reacción elemental una especie activa reacciona para producir más de una especie activa, se dice que la cadena se ramifica. Por ejemplo,

$$H + O_2 \longrightarrow OH + O.$$

En esta reacción, el átomo de hidrógeno se consume, pero se generan dos especies activas, OH y O, que pueden propagar la cadena. Como una especie activa produce dos, hay

circuntancias en las cuales el consumo no compensa la producción, La concentración de los radicales aumenta rápidamente, produciéndose así la explosión.

Con toda probabilidad, el mecanismo de la reacción hidrógeno-oxígeno todavía no se comprende bien. Gran parte del trabajo moderno en este campo ha sido realizado por C. N. Hinschelwood y sus colaboradores. Las etapas de la reacción en cadena son:

(1)	$H_2 \longrightarrow 2\,H$		Iniciación
(2)	$H + O_2 \longrightarrow OH + O$	}	Ramificación,
(3)	$O + H_2 \longrightarrow OH + H$	}	
(4)	$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$		Propagación.

Las reacciones que multiplican los radicales o átomos deben compensarse por medio de procesos que los consumen. A presiones muy bajas, los radicales se difunden rápidamente hacia las paredes del recipiente y son destruidos en la superficie. Las reacciones de destrucción pueden expresarse así:

$$H \longrightarrow \text{destrucción en la superficie,}$$
$$OH \longrightarrow \text{destrucción en la superficie,}$$
$$O \longrightarrow \text{destrucción en la superficie.}$$

Si la presión es baja, los radicales alcanzan rápidamente la superficie y son destruidos. Las velocidades de producción y destrucción pueden compensarse y la reacción se realiza con suavidad. La velocidad de estas reacciones de destrucción depende mucho del tamaño y la forma del recipiente.

A medida que aumenta la presión, aumentan las velocidades de ramificación y de propagación, pero la alta presión disminuye la velocidad de difusión de los radicales hacia la superficie, descendiendo así su velocidad de destrucción. Por encima de cierta presión crítica, límite inferior de explosión, no es posible mantener una concentración estacionaria de átomos y radicales; la concentración de especies activas aumenta muy rápido con el tiempo, lo que aumenta de forma considerable la velocidad de la reacción. El sistema explosiona; el límite mínimo de la explosión depende del tamaño y la forma del recipiente.

A presiones altas, se hacen más frecuentes las colisiones entre tres cuerpos, que pueden destruir radicales. La reacción,

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2,$$

donde M es O_2, H_2 o un gas extraño, que compite con las reacciones de ramificación. Como la especie HO_2 no contribuye a la reacción, los radicales son consumidos efectivamente, y a presiones bastante altas puede establecerse una compensación entre producción y destrucción de radicales. Por encima de una segunda presión crítica, límite superior de explosión, la reacción es moderada y no explosiva. Hay un tercer límite de explosión a presiones altas, por encima de las cuales la reacción se desarrolla de nuevo explosivamente.

La velocidad de la reacción como una función de la presión se ilustra en la figura 32.5. La velocidad es muy baja para presiones inferiores a p_1, límite inferior de explosión. Entre p_1 y p_2, la velocidad es infinita, o explosiva. Por encima de p_2, límite superior de explosión, la reacción se realiza suavemente y la velocidad aumenta con la presión. Sobre p_3, tercer límite de explosión, la reacción es explosiva.

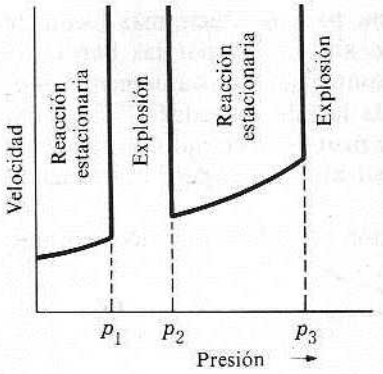


Fig. 32.5 Límites de explosión.

Los límites de explosión dependen de la temperatura. Por debajo de unos 460 °C no se produce explosión en la región de presión baja.

*32.17 FISION NUCLEAR; EL REACTOR NUCLEAR Y LA BOMBA «ATOMICA»

La explosión de la bomba «atómica» depende de los mismos principios cinéticos generales que la explosión de $H_2 + O_2$. El fenómeno en la bomba es un poco más simple.

Si el núcleo del ^{235}U absorbe un neutrón térmico, el núcleo se divide en dos fragmentos de masa desigual y libera varios neutrones. Si sumamos las masas en reposo de los productos y comparamos esta suma con las masas en reposo del ^{235}U y el neutrón, encontramos discrepancia. Los productos tienen menos masa que los reactivos. La diferencia de masa, Δm, es equivalente, de acuerdo con la ecuación de Einstein $E = (\Delta m)c^2$, a determinada cantidad de energía. En esta ecuación, c es la velocidad de la luz. Esta es la energía que se libera en la reacción. Sólo una pequeña fracción ($<1\,\%$) de la masa total se transforma en energía, pero el factor de equivalencia c^2 es tan grande que la energía liberada es enorme.

La reacción de fisión puede expresarse como

$$n + {}^{235}U \longrightarrow X + Y + \alpha n.$$

Los átomos X e Y son los productos de fisión, α es el número de neutrones liberados, entre 2 y 3 en promedio. Este es el mismo tipo de reacción en cadena ramificada, analizada ya en el caso de la reacción hidrógeno-oxígeno. Aquí la acción de un neutrón puede producir varios neutrones. Si el tamaño y la forma del uranio son tales que la mayoría de los neutrones escapan antes de que choquen con otros núcleos de uranio, la reacción no se sostendrá por sí sola. Sin embargo, en presencia de una cantidad grande de ^{235}U, los neutrones chocan con otros núcleos de uranio antes de poder escapar y el número de neutrones se multiplica muy rápido, produciendo una reacción explosiva. La imponente apariencia de la explosión de la bomba se debe a la enorme cantidad de energía que se libera; esta energía es, considerada gramo a gramo, de 10 a 50 millones de veces mayor que la liberada en una reacción química común.

La reacción de fisión se produce de forma controlada en la pila nuclear. En este caso, barras del ^{238}U común, enriquecidas con ^{235}U, se montan en una estructura con un moderador, grafito o D_2O. Los neutrones emitidos a altas velocidades, procedentes de la fisión del ^{235}U, adquieren velocidades térmicas por la acción del moderador. Los neutrones

térmicos tienen tres caminos: algunos continúan la cadena para producir más fisión de ^{235}U, otros son capturados por el ^{238}U y los demás son absorbidos por las barras de control del reactor. El flujo de neutrones en el reactor es controlado constantemente. Moviendo las barras de control hacia el interior o exterior de la pila, se reduce o aumenta el flujo de neutrones. De esta manera, se permite el paso de neutrones en número suficiente como para mantener la reacción en cadena a una velocidad moderada, pero absorbiendo los suficientes como para evitar la explosión.

El ^{238}U absorbe un neutrón térmico y por desintegración radiactiva produce neptunio y plutonio. La secuencia es

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow[t_{1/2} = 23\ \text{min}]{} {}^{239}_{93}Np + \beta^-,$$

$$^{239}_{93}Np \xrightarrow[t_{1/2} = 2{,}3\ \text{días}]{} {}^{239}_{94}Pu + \beta^-,$$

$$^{239}_{93}Pu \xrightarrow[t_{1/2} = 24.000\ \text{años}]{} {}^{235}_{92}U + \alpha.$$

El plutonio producido puede contribuir a la reacción en cadena, debido a que es fisionable mediante neutrones térmicos.

32.18 REACCIONES EN SOLUCION

Las ecuaciones empíricas de velocidad, establecidas para reacciones en solución, son las mismas que para las reacciones en la fase gaseosa. Un fenómeno inquietante respecto a las reacciones que pueden estudiarse tanto en solución como en la fase gaseosa, es que casi siempre el mecanismo es el mismo y la constante de velocidad tiene el mismo valor en ambos casos. Esto indica que, en estas reacciones, el disolvente no representa ningún papel, sino que sirve sólo como medio para separar los reactivos y los productos. Es importante destacar que las reacciones en solución pueden ser más veloces que en la fase gaseosa, debido a nuestra tendencia a emplear soluciones comparativamente más concentradas. Por ejemplo, en un gas a 1 atm de presión, la concentración molar es aproximadamente 10^{-4} mol/l. Al hacer las soluciones, nuestra primera tendencia sería preparar una solución 0,1 ó 0,01 molar. La reacción sería más rápida en solución, debido al aumento de la concentración y no por una constante de velocidad diferente. En aquellos casos en que el disolvente no afecta a la constante de velocidad, se encuentra que los factores de frecuencia y la energía de activación tienen esencialmente los mismos valores en solución que en la fase gaseosa.

*32.19 METODOS DE RELAJACION

Desde 1953, Manfred Eigen y sus colegas inventaron y desarrollaron varias técnicas eficientes para la medición de la velocidad de reacciones rapidísimas, reacciones que se completan efectivamente en menos de 10 μseg. Estas técnicas se denominan de relajación. Si intentamos medir la velocidad de una reacción muy rápida por métodos tradicionales, es evidente que el tiempo requerido para mezclar los reactivos será un factor limitante. Se han diseñado muchos mecanismos para producir un mezclado rápido de los reactivos. El mejor de ellos no puede mezclar dos soluciones en un tiempo inferior a varios cientos de microsegundos. Cualquier método que requiera mezclar los reactivos, no puede aplicarse con éxito en reacciones que se llevan a cabo en tiempo menores que el tiempo de mezclado. Los métodos de relajación eliminan por completo los problemas de mezclado.

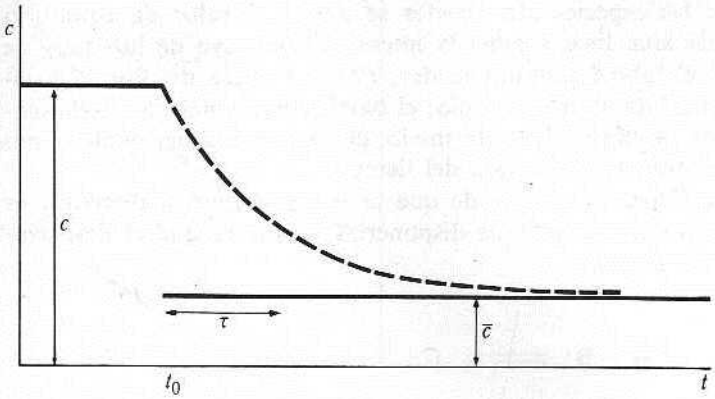


Fig. 32.6 Cambio de concentración después del impulso.

Supongamos que en la reacción química de interés es posible controlar la concentración de una especie coloreada haciendo pasar luz de frecuencia apropiada a través de la mezcla y observando la intensidad del rayo transmitido. Consideremos una reacción química en equilibrio y supongamos que la especie que estamos controlando tiene la concentración c (Fig. 32.6). Supongamos que en un tiempo t_0 uno de los parámetros de los cuales depende el equilibrio (por ejemplo, la temperatura) cambia repentinamente a un nuevo valor. Entonces, la concentración de las especies en observación alcanzará un nuevo valor de equilibrio, $\bar{c}$. Como las reacciones químicas se producen a una velocidad finita, la concentración de especies no cambiará instantáneamente al nuevo valor, sino que seguirá el curso indicado por la curva discontinua (véase Fig. 32.6). El sistema, alterado de su antigua posición de equilibrio, se *relaja* hasta su nueva condición de equilibrio. Como posteriormente veremos, si la diferencia en concentración entre los dos estados no es muy grande, entonces la curva de la figura 32.6 es una función exponencial simple caracterizada por una sola constante, el tiempo de relajación τ. El tiempo de relajación es el tiempo necesario para que la diferencia de concentración entre los dos estados disminuya hasta $1/e$ de su valor inicial.

El aparato para el método del «salto de la temperatura» se indica en la figura 32.7. Una unidad de alta potencia carga al capacitor, C. A cierto voltaje, salta una chispa en G y el capacitor se descarga, enviando una corriente intensa a través de la celda que contiene el sistema reactivo en equilibrio en una solución acuosa conductora. El paso de la corriente eleva la temperatura en unos 10 °C en pocos microsegundos. En el intervalo de tiempo

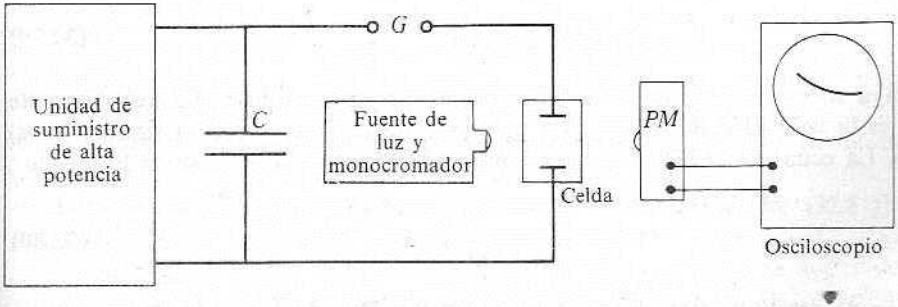


Fig. 32.7 Aparato de salto de temperatura.

siguiente, la concentración de las especies absorbentes se ajusta al valor de equilibrio apropiado a la temperatura más alta. Esto cambia la intensidad del rayo de luz que sale de la celda y es detectado por el tubo fotomultiplicador, *PM*. La salida del fotomultiplicador está conectada al eje vertical de un osciloscopio; el barrido horizontal del osciloscopio activado por la descarga de la chispa. De este modo, en la pantalla del osciloscopio se registra la curva de la concentración en función del tiempo.

Los métodos de relajación tienen la ventaja de que la interpretación matemática es excepcionalmente simple; esto es consecuencia de disponerlas de forma que el desplazamiento del equilibrio original sea pequeño.

Consideremos la reacción elemental

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C}.$$

La ecuación de velocidad para esta reacción puede escribirse como

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = k_f c_\mathrm{A} c_\mathrm{B} + (-k_r c_\mathrm{C}), \tag{32.78}$$

en la cual hemos expresado la velocidad neta como la *suma* de la velocidad directa ($k_f c_\mathrm{A} c_\mathrm{B}$) y la velocidad inversa ($-k_r c_\mathrm{C}$). Es conveniente para la representación gráfica darle en este caso un signo negativo a la velocidad inversa. El número de moles y, por tanto, las concentraciones de cada una de las especies se expresan en función del avance de la reacción ξ:

$$n_\mathrm{A} = n_\mathrm{A}^0 - \xi, \qquad n_\mathrm{B} = n_\mathrm{B}^0 - \xi, \qquad n_\mathrm{C} = n_\mathrm{C}^0 + \xi.$$

$$c_\mathrm{A} = c_\mathrm{A}^0 - \frac{\xi}{V}, \qquad c_\mathrm{B} = c_\mathrm{B}^0 - \frac{\xi}{V}, \qquad c_\mathrm{C} = c_\mathrm{C}^0 + \frac{\xi}{V}.$$

Los números de moles, n^0, y las concentraciones, c^0, son valores de estas cantidades en $\xi = 0$. Empleando estos valores para las concentraciones, la ecuación (32.78) es

$$\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = k_f\left(c_\mathrm{A}^0 - \frac{\xi}{V}\right)\left(c_\mathrm{B}^0 + \frac{\xi}{V}\right) + \left[-k_r\left(c_\mathrm{C}^0 + \frac{\xi}{V}\right)\right].$$

Según esta ecuación, es evidente que la velocidad de la reacción directa es una función cuadrática de ξ, mientras que la velocidad inversa es una función lineal de ξ; en la figura 32.8 se indican estas velocidades como funciones de ξ. La velocidad neta es la suma de las dos funciones, y está indicada por la línea discontinua en la figura 32.8.

En $\bar{\xi}$, valor de equilibrio del avance, la velocidad neta es cero, y tenemos

$$r = k_f \bar{c}_\mathrm{A} \bar{c}_\mathrm{B} = k_r \bar{c}_\mathrm{C}, \tag{32.79}$$

en la cual la raya sobre la concentración indica el valor de equilibrio. La velocidad de intercambio, r, es la velocidad de la reacción directa o de la inversa (sin el signo menos) en el equilibrio. La ecuación (32.79) puede ordenarse de nuevo y expresarse en la forma

$$K = \frac{k_f}{k_r} = \frac{\bar{c}_\mathrm{C}}{\bar{c}_\mathrm{A}\bar{c}_\mathrm{B}}, \tag{32.80}$$

que es la relación de equilibrio para la reacción elemental; K es la constante de equilibrio.

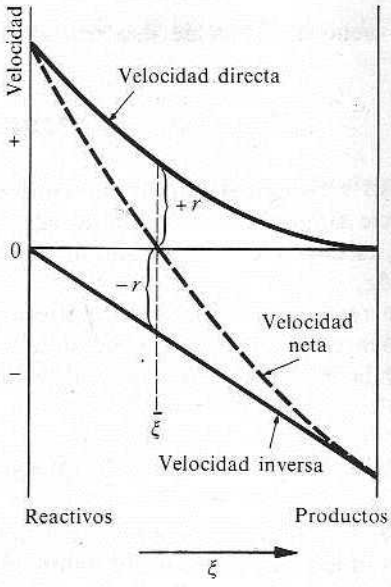


Fig. 32.8 Velocidades de reacción, directa, inversa y neta.

Aunque las formas detalladas de las curvas dependerán del orden de la reacción, las velocidades directa, inversa y neta de cualquier reacción elemental estarán relacionadas en la forma general indicada en la figura 32.8. Lo más importante es que la velocidad neta puede aproximarse por medio de una línea recta en un intervalo estrecho cerca de la posición de equilibrio. Sea la velocidad neta, $(1/V)(d\xi/dt) = v$. Si desarrollamos v en una serie de Taylor respecto al valor de equilibrio de ξ:

$$v = v_{\bar{\xi}} + \left(\frac{dv}{d\xi}\right)_{\bar{\xi}} (\xi - \bar{\xi}).$$

Sin embargo, $v_{\bar{\xi}}$ es la velocidad neta en el equilibrio, que es igual a cero. Según la definición de v y multiplicando por el volumen, la ecuación es

$$\frac{d\xi}{dt} = V\left(\frac{dv}{d\xi}\right)_{\bar{\xi}} (\xi - \bar{\xi}). \tag{32.81}$$

Observamos que $V(dv/d\xi)_{\bar{\xi}}$ tiene las dimensiones del recíproco del tiempo y depende sólo de $\bar{\xi}$, esto es, sólo de los valores de equilibrio de la concentración, y no de ξ o t. Definimos la constante τ, el tiempo de relajación, mediante

$$\frac{1}{\tau} = -V\left(\frac{dv}{d\xi}\right)_{\bar{\xi}}. \tag{32.82}$$

Se introduce el signo menos para compensar el signo negativo de la derivada (véase Fig. 32.8).

La introducción de τ transforma la ecuación de velocidad [Ec. (32.81)] en

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau}(\xi - \bar{\xi}), \tag{32.83}$$

en la que τ es independiente de ξ o de t. Esta ecuación tiene la forma de una ecuación de primer orden y puede integrarse de inmediato a

$$\xi - \bar{\xi} = (\xi - \bar{\xi})_0 e^{-t/\tau}, \tag{32.84}$$

en la que $(\xi - \bar{\xi})_0$ es el desplazamiento inicial (en $t = 0$) respecto al equilibrio. Como el desplazamiento de la concentración de cualquier especie respecto a su valor de equilibrio es $\Delta c_i = c_i - \bar{c}_i$, y como $c_i = c_i^0 + (\nu_i/V)\xi$, donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de las especies de la reacción, obtenemos de inmediato $\Delta c_i = (\nu_i/V)(\xi - \bar{\xi})$. Por tanto, el desplazamiento de la concentración de cualquier especie respecto al valor de equilibrio es proporcional al desplazamiento del avance. En consecuencia, la dependencia de la concentración de cualquier especie del tiempo está dada por la misma relación que la de la ecuación (32.84).

$$(c_i - \bar{c}_i) = (c_i - \bar{c}_i)_0 e^{-t/\tau}. \tag{32.85}$$

La curva que aparece en la pantalla del osciloscopio en el experimento del salto de temperatura es exponencial simple, suponiendo que sólo se produce una reacción. El valor de τ puede obtenerse midiendo la distancia horizontal (eje del tiempo) requerida para que el valor del desplazamiento vertical disminuya a $1/e = 0{,}3679$ de su valor inicial (Fig. 32.9).

Hay que resaltar que las ecuaciones (32.81) y (32.85) son bastante generales; no dependen del orden de la reacción; es más, ni siquiera dependen del ejemplo escogido para la ilustración. La ecuación (32.85) es un ejemplo típico de la ley de relajamiento. Implica que cualquier perturbación mínima respecto al equilibrio en un sistema químico desaparece exponencialmente con el tiempo. Si hay varias etapas elementales en el mecanismo de una reacción, habrá varios tiempos de relajación. En este caso, la expresión para $c_i - \bar{c}_i$ es una suma de términos exponenciales como la de la ecuación (32.85). Hay uno de tales términos por cada tiempo de relajación. El coeficiente de cada término y los tiempos de relajación se determinan realizando un ajuste de los datos.

Podemos calcular el tiempo de relajación para el ejemplo anterior calculando la derivada, $dv/d\xi$ para $\xi = \bar{\xi}$. Como $v = k_f c_A c_B - k_r c_C$, así,

$$\frac{dv}{d\xi} = k_f c_A \frac{dc_B}{d\xi} + k_f c_B \frac{dc_A}{d\xi} - k_r \frac{dc_C}{d\xi}.$$

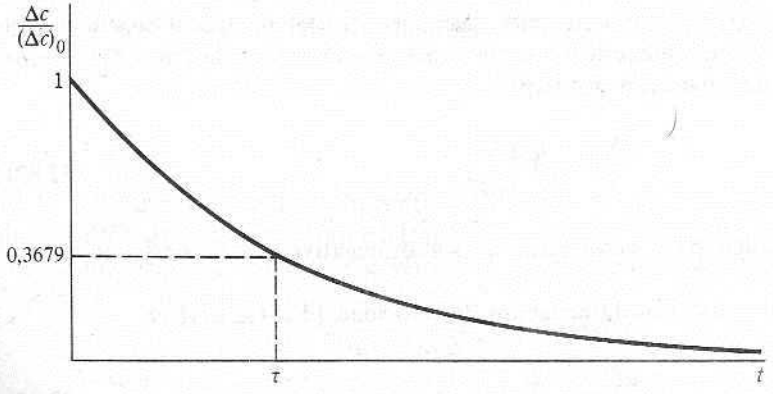


Fig. 32.9 Tiempo de relajación.

Pero $dc_A/d\xi = -1/V = dc_B/d\xi$, y $dc_C/d\xi = 1/V$. Por tanto, en $\xi = \bar{\xi}$, esta relación es

$$\left(\frac{dv}{d\xi}\right)_{\bar{\xi}} = -\frac{k_f(\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_r}{V}.$$

Entonces, por la definición de τ [Ec. (32.82)],

$$\frac{1}{\tau} = k_f(\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_r. \tag{32.86}$$

Efectuando mediciones del sistema con diferentes valores de las concentraciones de equilibrio, podemos hallar k_f y k_r. El conocimiento de la constante de equilibrio [Ec. (32.80)] suministra información adicional sobre k_f y k_r.

El método de relajación no está restringido al estudio de reacciones muy rápidas. Si se escogen apropiadamente los dispositivos de detección y sensores, podemos utilizarlo para estudiar la velocidad de cualquier reacción. El valor de la técnica de relajación para el estudio de reacciones muy rápidas está en el hecho de que suele ser la única técnica disponible para medir la velocidad de estas reacciones.

Tabla 32.1
Constantes de velocidad de algunas reacciones muy rápidas a 25 °C

Reacción	$k_f/(\text{l mol}^{-1}\,\text{s}^{-1})$	k_r/s^{-1}
$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	$1{,}4 \times 10^{11}$	$2{,}5 \times 10^{-5}$
$H^+ + F^- \rightleftharpoons HF$	$1{,}0 \times 10^{11}$	7×10^7
$H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3$	$4{,}7 \times 10^{10}$	$\sim 8 \times 10^6$
$OH^- + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$ (22 °C)	$3{,}4 \times 10^{10}$	6×10^5
$OH^- + HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$ (20 °C)	$\sim 6{,}0 \times 10^9$	—

De M. Eigen y L. DeMaeyer en *Techniques of Organic Chemistry*, vol. VIII, parte II. S. L. Friess, E. S. Lewis y A. Weissburger, editores. Interscience, Nueva York, 1963.

En la tabla 32.1 se dan algunas constantes de velocidad, medidas por métodos de relajación. Obsérvese que la constante de velocidad k_f para la combinación de dos iones de cargas opuestas es muy grande. Este proceso es siempre muy rápido, pues sólo está limitado por la velocidad de difusión de los dos iones a través del medio para alcanzar el acercamiento necesario para combinarse. Hay que destacar que la reacción $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ tiene la constante de velocidad de segundo orden más grande conocida hasta el momento.

*32.20 CATALISIS

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción y que puede recuperarse al final sin sufrir modificación. Si una sustancia disminuye la velocidad de una reacción, se denomina inhibidor o catalizador negativo.

Como hemos visto, la velocidad de una reacción está determinada por las velocidades de las diversas reacciones que componen el mecanismo. La función general de un catalizador consiste simplemente en suministrar un mecanismo adicional por medio del cual los reactivos puedan transformarse en productos. Este mecanismo alterno tiene una energía de activación menor que la energía de activación del mecanismo en ausencia del catalizador,

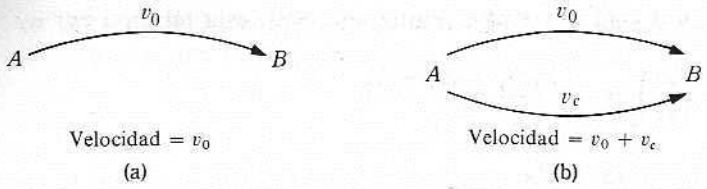


Fig. 32.10 (a) Reacción no catalizada. (b) Reacción catalizada.

de manera que la reacción catalizada es más rápida. Consideremos los reactivos A, transformándose en los productos B por medio de un mecanismo no catalizado, a una velocidad v_0 (Fig. 32.10a). Si suministramos un mecanismo adicional por medio de un catalizador (Fig. 32.10b) de modo que B se forma a una velocidad v_c mediante el mecanismo catalítico, entonces la velocidad total de formación de B es la suma de las velocidades de formación en cada trayectoria.

Para una reacción catalizada, tenemos

$$v = v_0 + v_c. \tag{32.87}$$

Acontece a menudo que, en ausencia de un catalizador, la reacción es tan lenta que no se puede medir, $v_0 = 0$; por tanto, $v = v_c$. La velocidad v_c suele ser proporcional a la concentración del catalizador. El caso es comparable a una red eléctrica de resistencias paralelas (Fig. 32.11a) o a tuberías paralelas que transportan un fluido (Fig. 32.11b). En cada caso, el flujo de la red es igual a la suma de lo que pasa por cada rama.

Para que un catalizador funcione de esta manera debe entrar en combinación química con uno o más de los reactivos o al menos con una de las especies intermedias implicadas. Como después de una serie de reacciones tiene que regenerarse, el catalizador puede actuar indefinidamente. Como resultado, una pequeña porción del catalizador produce un gran aumento de reacción, al igual que una concentración mínima de radicales en una reacción en cadena origina una gran cantidad de producto.

La acción de los inhibidores no es fácil de describir, ya que pueden actuar de diferentes maneras. Un inhibidor puede desacelerar una reacción en cadena de radicales combinándose con los radicales; el óxido nítrico funciona de esta manera. En otros casos, el inhibidor se consume al combinarse con uno de los reactivos y sólo retrasa la reacción hasta agotarse. Algunos inhibidores pueden simplemente «envenenar» un vestigio de un catalizador cuya presencia no se sospechaba.

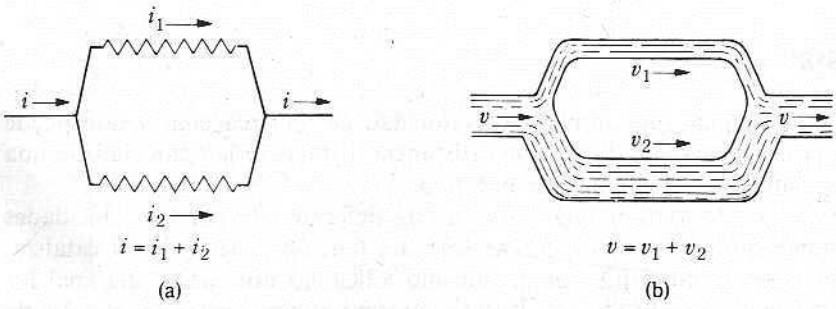


Fig. 32.11 Analogías eléctrica e hidráulica de una reacción catalizada.

El mecanismo más simple por medio del cual actúa un catalizador, está dado por las reacciones

$$S + C \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SC \qquad \mathcal{E}_1$$

$$SC \xrightarrow{k_2} P + C. \qquad \mathcal{E}_2$$

El reactivo S se llama *sustrato*; C es el catalizador, P el producto, y SC un compuesto intermediario. La velocidad de reacción por unidad de volumen, v, es igual a la velocidad de formación del producto por unidad de volumen:

$$v = \frac{1}{V}\frac{d\xi_2}{dt} = \frac{d[P]}{dt}.$$

Como el producto se forma en la segunda reacción, la ley de velocidad es

$$v = k_2[SC]. \tag{32.88}$$

La condición de estado estacionario para el intermediario es

$$\frac{d[SC]}{dt} = 0 = k_1[S][C] - k_{-1}[SC] - k_2[SC]. \tag{32.89}$$

Dividiendo la ecuación entre k_1 y resolviendo para [SC], obtenemos

$$[SC] = \frac{[S][C]}{K_m}, \tag{32.90}$$

donde la constante compuesta, K_m, está definida por

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}. \tag{32.91}$$

Utilizando el valor de [SC] en el estado estacionario en la ley de velocidad, obtenemos

$$v = \frac{k_2[S][C]}{K_m}. \tag{32.92}$$

Esta expresión ilustra la proporcionalidad común entre la velocidad y la concentración de catalizador.

La ecuación (32.92) es muy incómoda si tratamos de utilizarla durante todo el curso de la reacción. Por tanto, consideramos el comportamiento de la expresión de la velocidad sólo en la etapa inicial de la reacción. Podemos escribir las concentraciones de todas las especies en función de los avances por unidad de volumen de las dos reacciones: $y_1 = \xi_1/V$ e $y_2 = \xi_2/V$. Por tanto,

$$[S] = [S]_0 - y_1$$

$$[C] = [C]_0 - y_1 + y_2$$

$$[SC] = y_1 - y_2$$

$$[P] = y_2,$$

en la que $[S]_0$ y $[C]_0$ son las concentraciones iniciales de sustrato y catalizador, respectivamente. Sumando la primera, tercera y cuarta de estas relaciones, tenemos

$$[S] + [SC] + [P] = [S]_0;$$

sumando la segunda y la tercera,

$$[C] + [SC] = [C]_0.$$

Resolviendo estas ecuaciones para [S] y [C], resulta

$$[S] = [S]_0 - [SC] - [P],$$
$$[C] = [C]_0 - [SC].$$

Utilizando éstas en la expresión del estado estacionario [Ec. (32.89)], reconociendo que en la etapa inicial [P] = 0, obtenemos

$$0 = \{[S]_0 - [SC]\}\{[C]_0 - [SC]\} - K_m[SC]$$

o bien

$$0 = [S]_0[C]_0 - \{[S]_0 + [C]_0 + K_m\}[SC] + [SC]^2.$$

Esta expresión es cuadrática en [SC]; sin embargo, la concentración de SC está limitada por cual de las dos, S o C, está presente en menor cantidad. Siempre arreglamos las condiciones para que [S] o [C] se encuentre presente en una concentración mucho más baja que la otra; por tanto, el término en $[SC]^2$ siempre es despreciable. Resolvemos la ecuación lineal resultante para [SC]:

$$[SC] = \frac{[S]_0[C]_0}{[S]_0 + [C]_0 + K_m}. \tag{32.93}$$

Utilizando este valor de [SC] en la ley de velocidad [Ec. (32.88)], obtenemos para la velocidad inicial, v_0,

$$v_0 = \frac{k_2[S]_0[C]_0}{[S]_0 + [C]_0 + K_m}. \tag{32.94}$$

Dos casos límite de la ecuación (32.94) son importantes.

Caso 1. $[C]_0 \ll [S]_0$. En este caso, $[C]_0$ se elimina del denominador y tenemos

$$v_0 = \frac{k_2[S]_0[C]_0}{[S]_0 + K_m}. \tag{32.95}$$

Obsérvese que la velocidad inicial es proporcional a la concentración de catalizador.

Si invertimos la ecuación (32.95),

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_2[C]_0} + \left(\frac{K_m}{k_2[C]_0}\right)\frac{1}{[S]_0}. \tag{32.96}$$

Una gráfica de $1/v_0$ en función de $1/[S]_0$ es lineal y permite calcular $k_2[C]_0$ y K_m a partir de la ordenada en el origen y la pendiente.

La dependencia de la velocidad inicial sobre $[S]_0$ es interesante. Si $[S]_0 \ll K_m$, entonces

$$[S]_0 + K_m \approx K_m$$

y la velocidad es de primer orden en $[S]_0$:

$$v_0 = \frac{k_2[S]_0[C]_0}{K_m} = k_{cat}[S]_0, \tag{32.97}$$

donde

$$k_{cat} = \frac{k_2[C]_0}{K_m} = k_C[C]_0;$$

la constante k_C se denomina coeficiente catalítico del catalizador C.

Sin embargo, si $[S]_0 \gg K_m$, entonces

$$[S]_0 + K_m \approx [S]_0$$

y la velocidad es de orden cero en $[S]_0$,

$$v_0 = k_2[C]_0. \tag{32.98}$$

La velocidad inicial como una función de $[S]_0$ se muestra en la figura 32.12. El valor límite de la velocidad es un resultado de la cantidad limitada de catalizador presente. El catalizador se necesita para producir el compuesto reactivo SC. Tan pronto como la concentración de S alcanza un punto donde esencialmente todo el catalizador se encuentra en el complejo SC, un aumento adicional de [S] no produce cambio en la velocidad inicial.

Caso 2. $[S]_0 \ll [C]_0$. En este caso, la ecuación (32.94) se convierte en

$$v_0 = \frac{k_2[S]_0[C]_0}{[C]_0 + K_m}. \tag{32.99}$$

La reacción, en este caso, es siempre de primer orden en $[S]_0$, pero puede ser de primer orden o de orden cero en $[C]_0$, dependiendo del valor de $[C]_0$. Este caso no suele ser experimentalmente tan útil como el caso 1.

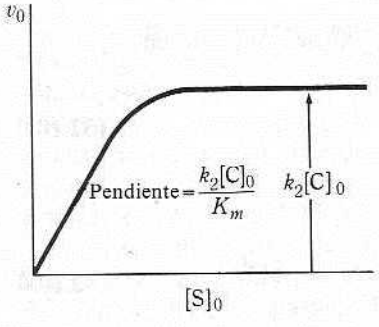


Fig. 32.12 Velocidad inicial en función de la concentración inicial del sustrato.

*32.21 CATALISIS ENZIMATICA

Las enzimas son moléculas proteicas que catalizan las miríadas de reacciones químicas que se requieren para que funcione un organismo vivo. La característica más importante de la catálisis enzimática es la especificidad de la enzima a una reacción en particular. Por ejemplo, la ureasa cataliza la hidrólisis de la urea,

$$(NH_2)_2CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,NH_3,$$

y ninguna otra reacción. En consecuencia, hay casi tantas enzimas como reacciones químicas ocurren en el organismo. No todas las enzimas se restringen a una reacción. Algunas catalizarán una clase de reacciones; por ejemplo, las fosfatasas catalizan la hidrólisis de muchos ésteres fosfatados diferentes.

La especificidad de la enzima llevó a postular un mecanismo del tipo de «cerradura y llave». La molécula de sustrato, combinándose de forma especial con el *sitio activo* de la enzima, es activada para la reacción que ha de llevarse a cabo. El sitio activo sobre una enzima puede consistir en más de un «sitio» sobre la molécula proteica; un sitio puede atacar una parte de la molécula de sustrato, mientras que otro sitio enlaza otra parte de la molécula de sustrato. En general, el modelo de cerradura y llave parece ser correcto, pero los detalles de la acción son diferentes para diferentes enzimas.

El mecanismo enzimático más sencillo es el mismo que el mecanismo catalítico simple descrito en la sección 32.20; es decir,

$$\begin{aligned} E + S &\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \\ ES &\xrightarrow{k_2} P + E, \end{aligned}$$

donde E es el catalizador enzimático. Por tanto, podemos tomar el resultado en la ecuación (32.95) para la velocidad de reacción.

$$v_0 = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{[S]_0 + K_m}. \tag{32.100}$$

En este contexto la constante compuesta K_m se conoce como constante de Michaelis y la ley de velocidad [Ec. (32.100)] se llama ley de Michaelis-Menten. Aquí, de nuevo, observamos que conforme $[S]_0$ se vuelve muy grande, la velocidad alcanza el valor límite, $v_{máx}$;

$$\lim_{[S]_0 \to \infty} v_0 = k_2[E]_0 = v_{máx}. \tag{32.101}$$

Cuando usamos esta notación para $k_2[E]_0$, la ecuación (32.100) se convierte en

$$v_0 = \frac{v_{máx}[S]_0}{[S]_0 + K_m}. \tag{32.102}$$

Invirtiendo ambos lados de esta ecuación, tenemos

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{máx}} + \left(\frac{K_m}{v_{máx}}\right)\frac{1}{[S]_0}. \tag{32.103}$$

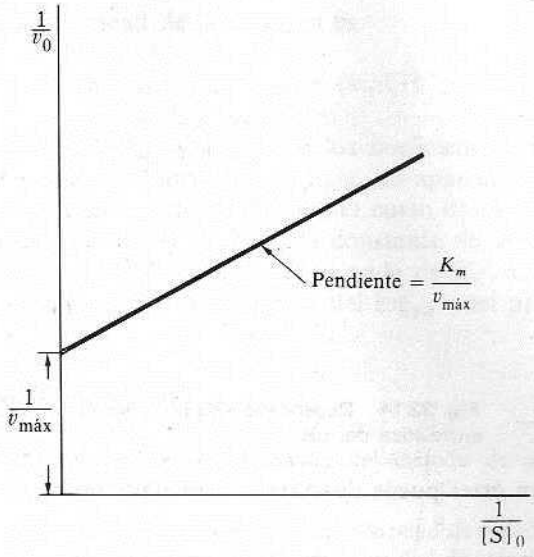


Fig. 32.13 Gráfica de Lineweaver-Burk.

Esta es la ecuación de Lineweaver-Burk; una gráfica de $(1/v_0)$ en función de $1/[S]_0$, gráfica de Lineweaver-Burk, da una línea recta con ordenada en el origen igual a $1/v_{máx}$ y pendiente igual a $K_m/v_{máx}$ (Fig. 32.13).

Como $v_{máx} = k_2[E]_0$, si conocemos $[E]_0$ podemos calcular k_2 a partir de $v_{máx}$. La constante, k_2, se conoce como número de inversión de la enzima. El número de inversión es el número de moléculas que se convierten por unidad de tiempo por una molécula de enzima. Valores típicos de k_2 son de 100 a 1000 por segundo, con algunos tan grandes como 10^5 a 10^6 por segundo.

La actividad de una enzima generalmente pasa por un máximo a un pH particular. Esto puede interpretarse suponiendo que hay tres formas de la enzima en equilibrio,

$$EH_2 \rightleftharpoons EH \rightleftharpoons E,$$

de las que solo EH puede combinarse con un sustrato para dar un intermediario, EHS, que puede reaccionar para dar productos. Los otros intermediarios, EH_2S y ES no forman productos. Como la concentración de EH pasa por un máximo a un valor particular de pH, la actividad de la enzima también presenta un máximo (véase Fig. 32.14).

*32.22 CATALISIS ACIDO-BASE

Hay muchas reacciones químicas que son catalizadas por ácidos, por bases o por ambos. El catalizador ácido más común en solución acuosa es el ion hidronio y el básico más común es el ion hidroxilo. No obstante, ciertas reacciones son catalizadas por cualquier ácido o base. Si cualquier ácido cataliza la reacción, se dice que ésta es objeto de una catálisis ácida *general*. Análogamente, una catálisis básica *general* se refiere a la ocasionada por cualquier base. Si sólo son efectivos ciertos ácidos o bases, el fenómeno se denomina catálisis *específica* ácida o básica.

Un ejemplo clásico de catálisis específica ácido-base es la hidrólisis de los ésteres. La hidrólisis es catalizada por H_3O^+ y OH^- pero no por otros ácidos o bases. La velocidad de la hidrólisis es demasiado baja en ausencia del ácido o de la base.

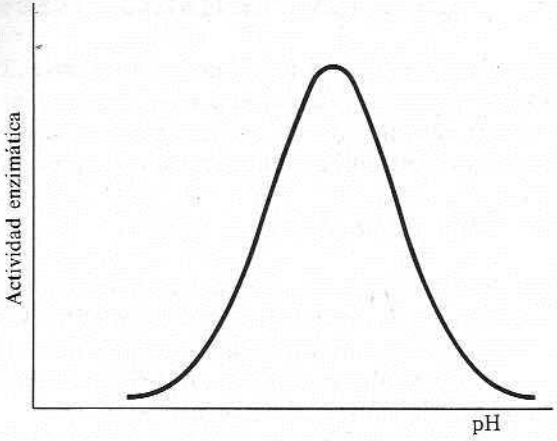
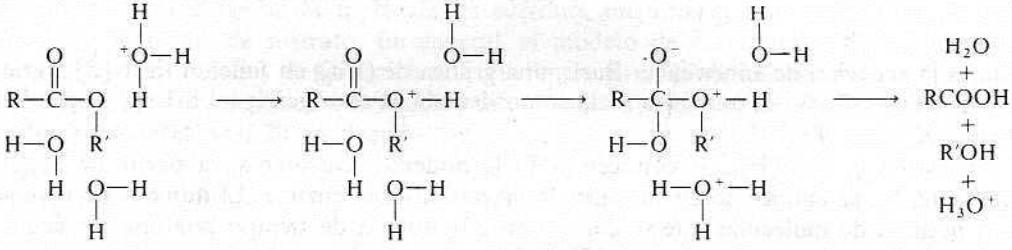
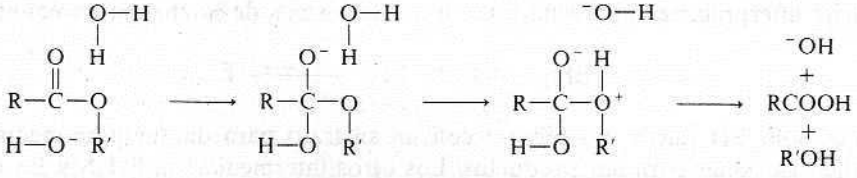


Fig. 32.14 Dependencia de la actividad enzimática del pH.

El mecanismo de la hidrólisis ácida de un éster puede ilustrarse como sigue:



El mecanismo de la reacción catalizada por una base es



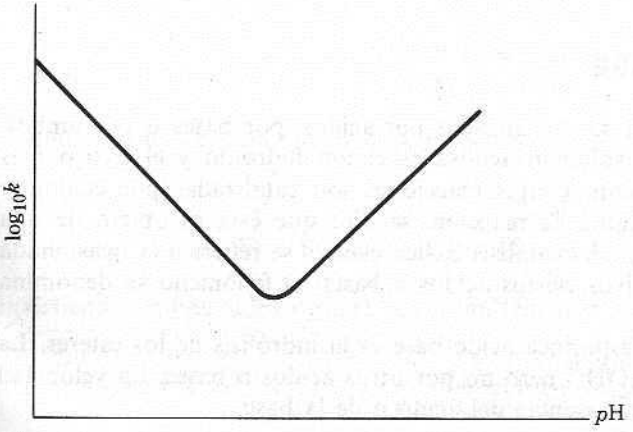


Fig. 32.15 Logaritmo de la constante de velocidad en función del pH para una reacción catalizada por H^+ y OH^-.

La velocidad de la reacción es

$$v = \{k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-]\}[RCOOR'], \tag{32.104}$$

en la que k_{H^+} y k_{OH^-} son los coeficientes catalíticos para H^+ y OH^-, respectivamente.

La concentración del agua no aparece en la ley de velocidad, ya que permanece efectivamente constante durante el curso de la reacción en solución acuosa. Debido a la relación $[H^+][OH^-] = K_w$, la constante de velocidad $k = k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-]$ tiene un mínimo para un pH que depende de K_w, k_{H^+} y k_{OH^-}. En la figura 32.15 se muestra un esquema de la dependencia del $\log_{10} k$ del pH.

PREGUNTAS

32.1 Descríbase la aplicación del método de aislamiento para determinar la ley de velocidad [Ec. (32.37)].

32.2 ¿Qué es una constante de velocidad de «seudoprimer orden»? ¿En qué difieren sus dimensiones de las de la constante de velocidad de segundo orden?

32.3 Descríbase cómo puede determinarse la energía de activación de la reacción del problema 32.21 por mediciones apropiadas de la concentración, el tiempo y la temperatura.

32.4 Expóngase la aplicación de la idea de «etapa limitante de la velocidad» en regiones de reacciones unimoleculares de a) presión y b) alta presión.

32.5 Proporciónense varios ejemplos de la diferencia entre el «orden» y la «molecularidad» (unimolecular, bimolecular, y así sucesivamente) de reacciones.

32.6 ¿Qué es la aproximación de estado estacionario? Utilícese el mecanismo de Lindemann para exponer su validez en función de los mecanismos de ganancia y pérdida para A*.

32.7 ¿Por qué son los mecanismos en cadena tan comunes cuando especies con electrones *no pareados* (como H, Br, CH_3) se generan en una etapa de iniciación?

32.8 Aplíquese la relajación química [Ec. (32.82)] a la reacción $A \rightleftharpoons B$; (Problema 32.38a). ¿Por qué el tiempo de relajación implica la *suma* de las constantes de velocidad directa e inversa?

32.9 Expóngase las similitudes y las diferencias entre la ley de velocidad de Lindemann [Ec. (32.61)] y el caso 1 de la ley de velocidad catalítica [Ec. (32.95)].

32.10 Esbócese y explíquese la variación del logaritmo de la constante de velocidad con el pH para la hidrólisis ácida específica de un éster.

PROBLEMAS

32.1 Considérese la descomposición del ciclobutano a 438 °C:

$$C_4H_8 \longrightarrow 2C_2H_4.$$

La velocidad se medirá observando el cambio de presión en un sistema a volumen constante; supóngase que la mezcla gaseosa es ideal.

a) Exprésese la velocidad de la reacción $d(\xi/V)/dt$ en función de dp/dt.

b) Sea p^∞ la presión en el sistema después de haberse descompuesto por completo el C_4H_8 (en $t = \infty$). Si en la concentración de C_4H_8 la reacción es de primer orden, encuéntrese la relación entre la presión y el tiempo. ¿Qué función de la presión debe graficarse para el tiempo para determinar la constante de velocidad?

c) Si la constante de velocidad es $2{,}48 \times 10^{-4}\ s^{-1}$, calcúlese la vida media, y el tiempo requerido para que se descomponga el 98 % de C_4H_8.
d) ¿Cuál será el valor de p/p^{∞} después de 2,0 h?

32.2 La decoloración del azul de bromofenol (BPB) por OH^- se observa al medir la absorbancia en una longitud de onda determinada. Nótese que $A = \epsilon l \tilde{c}$, donde ϵ es la absorcividad molar, l es la longitud de la celda y $\tilde{c}$ es la concentración de la especie absorbente. La reacción es

$$BPB + OH^- \longrightarrow BPBOH^-.$$

El producto no absorbe a la longitud de onda utilizada.
a) Exprésese la velocidad de reacción por unidad de volumen en función de la variación de absorbancia con el tiempo, dA/dt.
b) Si A_0 es la absorbancia de la solución a $t = 0$, encuéntrese la relación entre A y t. ¿Qué cantidad debe graficarse en función del tiempo para determinar la constante de velocidad? Supóngase que la reacción es de primer orden respecto a cada uno de los reactivos y que se mezclan en relación estequiométrica.

32.3 a) Considérese la reacción A → Productos, que es de orden un medio en función de A. Intégrese la ecuación de velocidad y decídase qué función debe graficarse a partir de los datos para determinar la constante de velocidad.
b) Repítase el cálculo de a) para una reacción que es de orden tres medios y de orden n-ésimo.
c) Encuéntrese la relación entre la vida media, la constante de velocidad y la concentración inicial de A para una reacción de orden n-ésimo.

32.4 Determinada reacción es de primer orden; después de 540 s, permanece el 32,5 % de reactivo.
a) Calcúlese la constante de velocidad para la reacción.
b) ¿Cuánto tiempo se requiere para que se descomponga el 25 % de reactivo?

32.5 La vida media de una reacción de primer orden es 30 min.
a) Calcúlese la constante de velocidad de la reacción.
b) ¿Qué fracción de reactivo permanece después de 70 min?

32.6 A 25°C, la vida media para la descomposición del N_2O_5 es $2{,}05 \times 10^4$, y es independiente de la concentración inicial de N_2O_5.
a) ¿Cuál es el orden de la reacción?
b) ¿Qué tiempo se requiere para que se descomponga el 80 % del N_2O_5?

32.7 La reacción gaseosa, $A_2 \rightarrow 2A$, es de primer orden en A_2. Después de 751 s, permanece el 64,7 % de A_2 sin descomponerse. Calcúlese
a) la vida media,
b) el tiempo requerido para que se descomponga el 90 % de A_2.

32.8 El cobre 64 emite una partícula β. La vida media es de 12,8 h. En el momento de recibir una muestra, este isótopo radiactivo tenía cierta actividad inicial (desintegraciones/min). Para hacer el experimento que se tiene en mente, se ha calculado que la actividad no debe disminuir por debajo del 2 % del valor inicial. ¿De cuánto tiempo se dispone para completar el experimento?

32.9 El cinc 65 tiene una vida media de 245 días.
a) ¿Qué porcentaje de la actividad inicial permanece después de 100 días?
b) ¿Cuánto tiempo se requiere para que la actividad disminuya al 5 % de la actividad inicial?

32.10 La vida media del ^{238}U es $4{,}5 \times 10^9$ años. ¿Cuántas desintegraciones ocurrirían en un minuto en una muestra de 10 mg de ^{238}U?

32.11 El uranio 238 sufre una desintegración radiactiva a través de una serie de etapas, produciendo

finalmente plomo 206. En una roca hay 0,228 g de ^{206}Pb por gramo de ^{238}U. Si suponemos que todo el ^{206}Pb tiene su origen en el ^{238}U, ¿cuánto tiempo ha transcurrido desde la formación de la roca? La constante de desintegración del ^{238}U es $1{,}54 \times 10^{-10}$ años^{-1}; este isótopo tiene la vida más larga de la serie de elementos radiactivos que finalmente producen ^{206}Pb.

32.12 El carbono 14 es radiactivo con una vida media de 5760 años. La radiación cósmica en la atmósfera superior sintetiza ^{14}C que equilibra la pérdida por desintegración radiactiva. La materia viva mantiene un nivel de ^{14}C que produce 15,3 desintegraciones por minuto por cada gramo de carbono. Los organismos muertos no intercambian carbono por CO_2 en la atmósfera, así que la cantidad de ^{14}C en la materia sin vida disminuye con el tiempo debido a la desintegración. Una muestra de 0,402 g de carbono a partir de trigo tomado de una excavación egipcia mostró 3,0 desintegraciones por minuto. ¿Cuánto tiempo hace que murió el trigo?

32.13 Se toma 1 ml de una muestra de cultivo bacteriano a 37 °C y se diluye a 10 l. 1 ml del cultivo diluido se esparce sobre un recipiente de cultivo. Diez minutos más tarde se diluye y esparce de la misma manera otra muestra de 1 ml. Los dos recipientes se incuban durante 24 horas. El primero muestra 48 colonias de bacterias y el segundo, 72 colonias. Si suponemos que cada colonia se origina con una sola bacteria, ¿cuál es el tiempo de generación?

32.14 En leche a 37 °C, el lactobacilo acidófilo tiene un tiempo de generación de unos 75 min. Calcúlese la población relativa al valor inicial a 30, 60, 75, 90 y 150 min.

32.15 ¿Cuál debe ser la tasa de interés para que una inversión se duplique en diez años si el interés compuesto se aplica a) anualmente, b) trimestralmente y c) instantáneamente? d) Dedúzcase la ecuación (32.27).

32.16 Una sustancia se descompone de acuerdo con una ley de velocidad de segundo orden. Si la constante de velocidad es $6{,}8 \times 10^{-4}$ l/mol s, calcúlese la vida media de la sustancia si

a) la concentración inicial es 0,05 mol/l,
b) es 0,01 mol/l.

32.17 Una reacción de segundo orden del tipo A + B → Productos, se completa en un 40 % en 120 min cuando las concentraciones iniciales de A y B son 0,02 mol/l. Calcúlese

a) la constante de velocidad y la vida media,
b) el tiempo requerido para que la reacción se complete en un 40 % si las concentraciones de A y B son 0,1 mol/l.

32.18 La velocidad de la reacción, $2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ se ha estudiado a 826 °C. Algunos de los datos son:

Prueba	Presión inicial H_2 $(p_{H_2})_0$/kPa	Presión inicial NO $(p_{NO})_0$/kPa	Velocidad inicial $(-dp/dt)$/(kPa/s)
1	53,3	40,0	0,137
2	53,5	20,3	0,033
3	38,5	53,3	0,213
4	19,6	53,3	0,105

a) ¿Cuáles son los órdenes de reacción en función del NO y del H_2?
b) Supóngase que la mezcla gaseosa es ideal y hállese la relación entre la velocidad de reacción por unidad de volumen y dp/dt, donde p es la presión total. El volumen es constante.
c) Combínense los resultados de a) y b) para encontrar la relación entre dp/dt y la presión. Inicialmente la presión total es p_0, la fracción mol de NO es x_0 y la de H_2 es $1 - x_0$.

32.19 A partir de los siguientes datos para la reacción entre A y B, hállese el orden de la reacción en función de A y de B, y calcúlese la constante de velocidad.

[A]/(mol/l)	[B]/(mol/l)	Velocidad inicial/(mol/l s)
$2{,}3 \times 10^{-4}$	$3{,}1 \times 10^{-5}$	$5{,}2 \times 10^{-4}$
$4{,}6 \times 10^{-4}$	$6{,}2 \times 10^{-5}$	$4{,}2 \times 10^{-3}$
$9{,}2 \times 10^{-4}$	$6{,}2 \times 10^{-5}$	$1{,}7 \times 10^{-2}$

32.20 La descomposición del acetaldehído se estudió en fase gaseosa a 791 K. Los resultados de dos mediciones son:

Concentración inicial/(mol/l)	$9{,}72(10^{-3})$	$4{,}56(10^{-3})$
Vida media/s	328	572

a) ¿Cuál es el orden de la reacción?
b) Calcúlese la constante de velocidad de la reacción.

32.21 A 24,8 °C, la reacción

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3I \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{N}(CH_3)_3 + I^-,$$

tiene una constante de velocidad $k = 8{,}39 \times 10^{-5}$ l/mol s en nitrobenceno. La reacción es de primer orden respecto a cada uno de los reactivos.

a) Si se mezclan volúmenes iguales de soluciones 0,12 mol/l en dimetilanilina y yoduro de metilo, ¿cuánto tiempo se requiere para que desaparezca el 70 % de los reactivos?
b) Si la concentración de cada reactivo se duplica, ¿cuánto tiempo se requiere para que desaparezca el 70 %?

32.22 Supóngase que la descomposición del HI es una reacción elemental,

$$2HI \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2 + I_2.$$

La velocidad de la reacción opuesta debe incluirse en la expresión de velocidad. Intégrese la ecuación de velocidad si las concentraciones iniciales de H_2 e I_2 son cero y la de HI es a.

32.23 Considérense las reacciones opuestas,

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B,$$

ambas de primer orden. Si la concentración inicial de A es a y la de B es cero, y si y mol/l de A ha reaccionado en el tiempo t, intégrese la ecuación de velocidad. Exprésese k_{-1} en función de la constante de equilibrio K, y dispóngase el resultado de forma que se asemeje al de una reacción de primer orden en la que la reacción opuesta no aparece.

32.24 Considérense las reacciones elementales opuestas,

$$A_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2A.$$

Intégrese la expresión de velocidad si la concentración inicial de A_2 es a y la de A es cero. $K = k_1/k_{-1}$. Compárese este resultado con el del problema 32.22.

32.25 Cerca de la temperatura ambiente, 300 K, una antigua regla empírica química dice que la velo-

cidad de una reacción se duplica si la temperatura aumenta en 10 K. Suponiendo que la que se duplica es la constante de velocidad, calcúlese el valor de la energía de activación que debe tener si la regla se cumple exactamente.

32.26 Para la reacción del hidrógeno y el yodo, la constante de velocidad es $2{,}45 \times 10^{-4}$ l/mol s a 302 °C y 0,950 l/mol s a 508 °C.

a) Calcúlese la energía de activación y el factor de frecuencia para esta reacción.
b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a 400 °C?

32.27 A 552,3 K, la constante de velocidad para la descomposición del SO_2Cl_2 es $6{,}09 \times 10^{-5}$ min^{-1}. Si la energía de activación es 210 kJ/mol, calcúlese el factor de frecuencia y la constante de velocidad a 600 K.

32.28 La energía de activación para cierta reacción es 80 kJ/mol. ¿Cuántas veces más grande es la constante de velocidad a 50 °C que su valor a 0 °C?

32.29 La descomposición del bromuro de etilo en fase gaseosa es una reacción de primer orden. Los datos son:

Temperatura	800 K	900 K
Constante de velocidad	0,0361 s^{-1}	1,410 s^{-1}

¿Cuál es la energía de activación para la reacción?

32.30 En el mecanismo de Lindemann, $k_{ap} = k_2k_1c/(k_{-1} + k_2)$, es la constante de velocidad de primer orden «aparente». A bajas concentraciones, el valor de k_{ap} disminuye. Si, cuando la concentración es 10^{-5} mol/l, el valor de k_{ap} alcanza el 90 % de su valor límite en $c = \infty$, ¿cuál es es cociente de k_2/k_{-1}?

32.31 Utilizando el tratamiento de estado estacionario, desarróllese la expresión de velocidad para los siguientes mecanismos hipotéticos de la formación de HBr:

a)
$$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br,$$
$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H.$$

b)
$$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br,$$
$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H,$$
$$Br + HBr \xrightarrow{k_3} Br_2 + H.$$

(Obsérvese que no son mecanismos en cadena.)

32.32 El mecanismo de Rice-Herzfeld para la descomposición térmica del acetaldehído es:

(1) $$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3 + CHO,$$

(2) $$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_2CHO,$$

(3) $$CH_2CHO \xrightarrow{k_3} CO + CH_3,$$

(4) $$CH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6.$$

Utilizando el tratamiento de estado estacionario, obténgase la velocidad de formación del CH_4.

32.33 Las energías de activación para las reacciones elementales del problema 32.32 son $E_1^* = 320$ kJ/mol, $E_2^* = 40$ kJ/mol, $E_3^* = 75$ kJ/mol y $E_4^* = 0$. Calcúlese la energía de activación global para la formación del metano.

32.34 La velocidad inicial de la reacción hidrógeno-bromo está dada por

$$\left(\frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt}\right)_0 = 2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\mathrm{H_2}]_0[\mathrm{Br}]_0{}^{1/2},$$

si suponemos que al principio no hay HBr presente. Las energías de activación para las reacciones son:

Reacción	*Constante de velocidad*	E^*/(kJ/mol)
$\mathrm{Br_2} \longrightarrow \mathrm{Br} + \mathrm{Br}$	k_1	192
$\mathrm{Br} + \mathrm{Br} \longrightarrow \mathrm{Br_2}$	k_5	0
$\mathrm{Br} + \mathrm{H_2} \longrightarrow \mathrm{HBr} + \mathrm{H}$	k_2	74

a) Calcúlese la energía de activación global para la velocidad inicial.
b) Calcúlese la velocidad inicial a 300 °C en relación con la correspondiente a 250 °C.

32.35 Considérese el siguiente mecanismo hipotético para la descomposición térmica de la acetona.

Reacción	E^*/(kJ/mol)
$\mathrm{CH_3COCH_3} \xrightarrow{k_1} 2\mathrm{CH_3} + \mathrm{CO}$	290
$\mathrm{CH_3} + \mathrm{CH_3COCH_3} \xrightarrow{k_2} \mathrm{CH_4} + \mathrm{CH_2COCH_3}$	63
$\mathrm{CH_2COCH_3} \xrightarrow{k_3} \mathrm{CH_3} + \mathrm{CH_2CO}$	200
$\mathrm{CH_3} + \mathrm{CH_2COCH_3} \xrightarrow{k_4} \mathrm{CH_3COC_2H_5}$	33

a) ¿Cuáles son los principales productos predichos por este mecanismo?
b) Muéstrese que la velocidad de formación del CH_4 es de primer orden con una constante de velocidad global dada por $k = (k_1k_2k_3/k_4)^{1/2}$. [*Nota:* k_1 es muy pequeña.]
c) ¿Cuál es la energía de activación global para la reacción?

32.36 Considérese el siguiente mecanismo para la descomposición del ozono en oxígeno:

$$\mathrm{O_3} \xrightarrow{k_1} \mathrm{O_2} + \mathrm{O},$$
$$\mathrm{O} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{k_{-1}} \mathrm{O_3},$$
$$\mathrm{O_3} + \mathrm{O} \xrightarrow{k_2} 2\mathrm{O_2}.$$

a) Hállese la expresión de la velocidad para $-d[O_3]/dt$.
b) ¿En qué condiciones será la reacción de primer orden respecto al ozono? Muéstrese cómo se reduce la ecuación en esta situación.

32.37 El mecanismo propuesto para la descomposición del N_2O_5 es:

$$N_2O_5 \xrightarrow{k_1} NO_2 + NO_3,$$

$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_{-1}} N_2O_5,$$

$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_3} NO + O_2 + NO_2,$$

$$NO + NO_3 \xrightarrow{k_4} 2NO_2.$$

Encuéntrese la expresión para la velocidad de desaparición de N_2O_5 basado en la aproximación de estado estacionario para las concentraciones de NO_3 y NO.

32.38 Determínense las expresiones para el tiempo de relajación para cada una de las reacciones:

a) $$A \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} B;$$

b) $$A_2 \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2A.$$

32.39 Considérense las dos reacciones de primer orden consecutivas

$$A \xrightarrow{k_1} B, \quad B \xrightarrow{k_2} C.$$

Intégrense las ecuaciones de velocidad para obtener expresiones para [A], [B] y [C] como funciones del tiempo. Si $k_1 = 1\ s^{-1}$, esbócese cada una de estas funciones para los casos $k_2/k_1 = 0{,}1$, 1 y 10. Supóngase que en principio sólo A se encuentra presente con una concentración c_0.

32.40 La reacción entre el yodo y la acetona,

$$CH_3COCH_3 + I_2 \longrightarrow CH_3COCH_2I + HI,$$

es catalizada por el ion H^+ y por otros ácidos. En presencia de ácido monocloroacético, la constante de velocidad está dada por

$$k = k_{H^+}[H^+] + k_{ClCH_2COOH}[ClCH_2COOH],$$

donde $[ClCH_2COOH]$ es la concentración del $ClCH_2COOH$ sin disociar. Si la constante de disociación para el ácido es $1{,}55 \times 10^{-3}$, calcúlense k_{H^+} y k_{ClCH_2COOH} a partir de los datos siguientes:

c_A/(mol/l)	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00
$k/10^{-6}\ min^{-1}$	4,6	7,6	11,9	23,8	40,1

En este caso, c_A es la concentración analítica total del $ClCH_2COOH$. (*Nota:* Grafíquese $k/[H^+]$ en función de $[ClCH_2COOH]/[H^+]$ y determínense la pendiente y la ordenada en el origen.) (Datos de K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 2.ª ed. McGraw-Hill, Nueva York, 1965, pág. 456.)

32.41 La enzima catalasa cataliza la descomposición del H_2O_2. Los datos son:

$[H_2O_2]$/(mol/l)	0,001	0,002	0,005
Velocidad inicial/(mol/l s)	$1{,}38 \times 10^{-3}$	$2{,}67 \times 10^{-3}$	$6{,}00 \times 10^{-3}$

Si la concentración de la catalasa es $4{,}0 \times 10^{-9}$ mol/l, grafíquense los datos para determinar $v_{máx}$, la constante K_m y el número de inversión, k_2.

32.42 Si un inhibidor, I, se enlaza a una enzima durante el equilibrio, $E + I \rightleftharpoons EI$, y la constante de disociación para la especie EI es K_I, entonces $[EI] = [E][I]/K_I$. Si $[EI] \ll [I]$, entonces $[I] \approx [I]_0$ y $[E] = [E]_0 - [ES] - [EI]$. Muéstrese que el tratamiento de estado estacionario con la condición de que $[E]_0 \ll [S]_0$, proporciona una ecuación de Lineweaver-Burk que tiene la forma

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{máx}} + \frac{K_m(1 + [I]_0/K_I)}{v_{máx}} \frac{1}{[S]_0}.$$

32.43 El número de inversión de la enzima fumarasa que cataliza la reacción,

$$\text{fumarato} + H_2O \longrightarrow \text{L-malato},$$

es $2{,}5 \times 10^3\ s^{-1}$, y $K_m = 4{,}0 \times 10^{-6}$ mol/l. Calcúlese la velocidad de conversión de fumarato a L-malato si la concentración de fumarasa es $1{,}0 \times 10^{-6}$ mol/l y la concentración de fumarato es $2{,}04 \times 10^{-4}$ mol/l.

32.44 Si la segunda etapa del mecanismo catalítico de una enzima es reversible, esto es,

$$ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} P + E,$$

encuéntrese la expresión para la ley de Michaelis-Menten cuando $[E]_0 \ll [S]_0$.

33

Cinética química

II. Aspectos teóricos

33.1 INTRODUCCION

El objetivo final de la cinética química teórica es el cálculo de la velocidad de cualquier reacción a partir del conocimiento de las propiedades fundamentales de las moléculas reacción; por ejemplo, las masas, los diámetros, los momentos de inercia, las frecuencias vibracionales, las energías de enlace y otras más. De momento, debemos considerar que el problema no está completamente resuelto desde un punto de vista práctico. Aquí describiremos dos concepciones: la teoría de las colisiones y la teoría de las velocidades absolutas de reacción. La teoría de las colisiones es intuitivamente más atractiva y puede expresarse en términos muy simples. La teoría de las velocidades absolutas de reacción es más elegante. Ninguna de las dos puede darnos una visión correcta respecto a la magnitud de la energía de activación, sino aproximaciones de validez cuestionable. El cálculo aproximado de las energías de activación a partir de la teoría es un problema muy complejo y se ha realizado sólo para unos cuantos sistemas simples.

Si logramos calcular la constante de velocidad k para una reacción, tendremos una interpretación de la ecuación de Arrhenius,

$$k = Ae^{-E^*/RT}. \tag{33.1}$$

Comenzamos por analizar un poco más detenidamente el significado de la energía de activación de una reacción.

33.2 ENERGIA DE ACTIVACION

La expresión de la ecuación (33.1) nos recuerda la forma de la ecuación para la constante de equilibrio de una reacción. Como

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2},$$

después de integrar, tenemos

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \ln K^\infty, \tag{33.2}$$

donde $\ln K^\infty$ es la constante de integración. Para una reacción elemental, $K = k_f/k_r$ y $K^\infty = k_f^\infty/k_r^\infty$. Además, $\Delta H^0 = H_P^0 - H_R^0$, donde H_P^0 y H_R^0 son las entalpías totales de los productos y de los reactivos, respectivamente. Aplicando estos valores en la ecuación (33.2) y reordenando, tenemos

$$\ln \frac{k_f}{k_f^\infty} - \frac{H_R^0}{RT} = \ln \frac{k_r}{k_r^\infty} - \frac{H_P^0}{RT}. \tag{33.3}$$

La constante de velocidad para la reacción directa, presumiblemente depende sólo de las propiedades de los reactivos, mientras que la de la reacción inversa depende sólo de las propiedades de los productos. El lado izquierdo de la ecuación (33.3) depende en apariencia sólo de las propiedades de los reactivos, mientras que el derecho depende sólo de los productos. Por tanto, cada lado debe ser igual a una constante, que puede ser $-H^*/RT$; entonces

$$\ln \frac{k_f}{k_f^\infty} = -\frac{H^* - H_R^0}{RT} \qquad \text{y} \qquad \ln \frac{k_r}{k_r^\infty} = -\frac{H^* - H_P^0}{RT}.$$

De modo que

$$k_f = k_f^\infty e^{-(H^* - H_R^0)/RT} \qquad \text{y} \qquad k_r = k_r^\infty e^{-(H^* - H_P^0)/RT}.$$

Este argumento puede aclarar la forma de la ecuación de Arrhenius para las constantes de velocidad de cualquier reacción elemental en cualquier dirección. La cantidad $H^* - H_R^0$ es la cantidad de energía que la ecuación de Arrhenius expresa como E_f^*. Como se observa experimentalmente que E_f^* es positiva, se concluye que $H^* - H_R^0$ es positiva y que $H^* > H_R^0$. Un argumento similar demuestra que H^* es también mayor que H_P^0.

En la figura 33.1 se indica la variación de la entalpía en el curso de la etapa elemental a medida que los reactivos se van transformando en productos. Según esta visión de la situación, una barrera de energía separa el estado de los reactivos y el estado de los productos. Al chocar, los reactivos deben tener energía suficiente para vencer esta barrera, a fin de que se formen los productos.

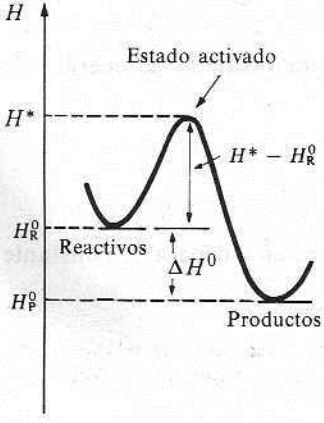


Fig. 33.1 Variación de la entalpía en una reacción.

La altura de esta barrera es $H^* - H_R^0$; esta es la energía de activación† para la reacción en la dirección directa E_f^*. Los reactivos que al chocar no tienen la suficiente energía para vencer la barrera, permanecerán como tales.

Vista desde el lado del producto, la altura de la barrera es $H^* - H_P^0$. Esta es la energía de activación para la reacción inversa E_r^*. La relación entre las dos energías de activación se obtiene sin mayores complicaciones. Expresamos

$$H^* - H_P^0 = H^* - H_R^0 + H_R^0 - H_P^0 = H^* - H_R^0 - \Delta H^0.$$

Por tanto,

$$E_r^* = E_f^* - \Delta H^0, \tag{33.4}$$

que es la relación general entre las energías de activación y el cambio de energía en la reacción. Si conocemos la energía de activación para la reacción en sentido directo, podemos calcular la de la reacción inversa por medio de la ecuación (33.4) siempre y cuando ΔH^0 sea conocida.

33.3 TEORIA DE LA COLISION EN LAS VELOCIDADES DE REACCION

En su forma más simple, la teoría de las colisiones es aplicable sólo a reacciones bimoleculares elementales. Con suposiciones adicionales puede aplicarse a reacciones de primer orden y con alguna elaboración puede extenderse a reacciones trimoleculares elementales. Como ejemplo, escogemos una reacción elemental del tipo

$$A + B \longrightarrow C + D.$$

Es evidente que esta reacción no puede producirse más rápidamente que el número de veces que chocan las moléculas A y B. El número de colisiones entre las moléculas A y B en un metro cúbico por segundo está dado por la ecuación (30.23):

$$Z_{AB} = \pi\sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\mathbf{k}T}{\pi\mu}}\, \tilde{N}_A \tilde{N}_B,$$

en la que $\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$, y $(1/\mu) = (1/m_A) + (1/m_B)$, donde σ_A y σ_B son los diámetros moleculares, m_A y m_B las masas moleculares, $\tilde{N}_A$ y $\tilde{N}_B$ el número de moléculas de A y B por metro cúbico, y $\mathbf{k}$ la constante de Boltzmann, escrita en negritas en este capítulo para evitar su confusión con la constante de velocidad, k. Si la reacción ocurre con cada colisión, entonces esto sería igual a la velocidad de desaparición de A o de B por metro cúbico:

$$-\frac{d\tilde{N}_A}{dt} = -\frac{d\tilde{N}_B}{dt} = \pi\sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\mathbf{k}T}{\pi\mu}}\, \tilde{N}_A \tilde{N}_B.$$

De hecho, cada colisión no resulta en la reacción de A con B, sino sólo aquellas colisiones en las que la energía de las moléculas que colisionan es superior a E^*. La fracción de

† Hay una diferencia entre energía de activación y entalpía de activación; sin embargo, la relación entre ellas depende del tipo de reacción en cuestión. El término «energía de activación» se empleará aquí para describir aquella que nos interese en el momento.

colisiones en las que la energía es superior a E^*, es proporcional a $\exp(-E^*/RT)$, de forma que la velocidad de la reacción (después de escribir $\tilde{N} = \tilde{c}N_A$) es

$$-\frac{d\tilde{c}_A}{dt} = N_A \pi \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} e^{-E^*/RT} \tilde{c}_A \tilde{c}_B. \tag{33.5}$$

La ley empírica para la velocidad de la reacción elemental es $-d\tilde{c}_A/dt = k\tilde{c}_A\tilde{c}_B$, así que para la constante de velocidad obtenemos

$$k = N_A \pi \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} e^{-E^*/RT}, \tag{33.6}$$

$$k = N_A z_{AB} e^{-E^*/RT}, \tag{33.7}$$

donde $z_{AB} = Z_{AB}/\tilde{N}_A\tilde{N}_B$.

La ecuación de Arrhenius tiene la misma forma que la ecuación (33.6), así que la teoría de colisiones predice para el factor de frecuencia

$$A = N_A z_{AB} = N_A \pi \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}. \tag{33.8}$$

Estrictamente hablando, A debería ser independiente de la temperatura. Sin embargo, la dependencia de la raíz cuadrada de la ecuación (33.8) es pequeña, de manera que una dependencia débil de la temperatura no es en realidad una dificultad. El orden de magnitud de A puede estimarse rápidamente. El valor del radical de la ecuación (33.8) es una velocidad molecular que, a temperaturas ordinarias, es de unos 400 m/s. El valor de σ es aproximadamente 3×10^{-10} m, por lo que tenemos

$$A = (6 \times 10^{23}/\text{mol})\pi(3 \times 10^{-10}\ \text{m})^2(400\ \text{m/s}) \approx 7 \times 10^7\ \text{m}^3/\text{mol s}.$$

Si la unidad de concentración es mol/l, esto debe multiplicarse por 1000, de forma que $A = 7 \times 10^{10}$ l/mol s. El orden de magnitud del factor de frecuencia para reacciones bimoleculares es 10^9 a 10^{10} l/mol s, si $T \approx 300$ K. Los factores de frecuencia para reacciones que comprenden una molécula ligera como H_2 son mayores: alrededor de 10^{11} l/mol s.

La teoría de la colisión predice satisfactoriamente el valor de la constante de velocidad para reacciones que comprendan moléculas relativamente simples, siempre que se conozca la energía de activación. Las reacciones entre moléculas complicadas presentan dificultades. Las velocidades tienden a ser más pequeñas que las previstas por la teoría de las colisiones, en muchos casos en un factor de 10^5 o mayor. Para explicar esto, se incluye un factor adicional P, denominado *factor de probabilidad* o *estérico*, en la expresión para k:

$$k = N_A P z e^{-E^*/RT}. \tag{33.9}$$

La razón para esto es que incluso aquellas colisiones que tienen la energía exigida pueden no producir reacción; en un principio se suponía que las moléculas tenían que chocar en una configuración particular; de aquí el nombre *factor estérico*. Esta idea tiene alguna validez, especialmente porque las bajas velocidades de reacción suelen observarse con moléculas complejas. Se supone que dos moléculas complejas tendrán menos probabilidad de chocar en la orientación correcta para reaccionar que dos moléculas simples. Veremos en breve que el factor de probabilidad recibe una interpretación más aceptable a partir de la entropía de

activación de una reacción. En particular, la teoría de las colisiones no ofrece explicaciones para reacciones anormalmente rápidas en las que P debería ser mayor que la unidad.

33.4 REACCIONES TRIMOLECULARES

El problema de las reacciones trimoleculares también puede analizarse por medio de la teoría de las colisiones. Se conoce cierto número de estas reacciones; ejemplos famosos son las reacciones del NO con el H_2, O_2, Cl_2. Escogiendo la reacción con el oxígeno

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2,$$

la velocidad de la reacción es

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = k(NO)^2(O_2).$$

Como está expresada, la reacción aparenta ser elemental e implica el choque simultáneo de dos moléculas de NO con una molécula de O_2. Un hecho destacable en esta reacción es que su velocidad *disminuye* con el *aumento* de temperatura; este comportamiento lo presentan muy pocas reacciones.

En la teoría de las colisiones se presenta una dificultad al intentar definir una colisión triple. Si las moléculas son esferas rígidas, el tiempo de contacto entre ellas es cero. Por tanto, la probabilidad de ser golpeadas por una tercera molécula durante la colisión es cero. En la colisión de dos moléculas debe especificarse un intervalo finito de tiempo para que una tercera choque con ellas. El intervalo de tiempo es arbitrario; una especificación común es que las moléculas permanecen en colisión mientras las distancias entre ellas sea menor que el diámetro molecular. Con esta especificación puede demostrarse que, aproximadamente, $Z_3/Z_2 = \sigma/\lambda$, donde Z_3 y Z_2 son los números de colisiones triples y binarias por metro cúbico por segundo, σ es el diámetro molecular y λ es la trayectoria libre media. Como λ es inversamente proporcional al número de moléculas por metro cúbico, se concluye que el número de colisiones triples aumenta con el cubo del número de moléculas por metro cúbico. A presiones ordinarias, $\lambda \approx 10^{-6}$ m, de manera que $Z_3 \approx Z_2(10^{-10}/10^{-6}) = 10^{-4}Z_2$. A grandes rasgos, hay una colisión triple por cada 10 000 colisiones ordinarias. Por tanto, las reacciones que requieren colisiones triples son más lentas que las que implican colisiones binarias, siendo iguales otros aspectos. La constante de velocidad calculada desde el punto de vista de las colisiones triples es mucho mayor que el valor obtenido experimentalmente, lo que indica que el factor de probabilidad es bastante pequeño.

Se ha propuesto un mecanismo alterno para estas reacciones. Se supone que el equilibrio

$$NO + X_2 \rightleftharpoons NOX_2,$$

se establece muy rápido. Por tanto,

$$(NOX_2) = K(NO)(X_2),$$

donde K es la constante de equilibrio. La reacción más lenta resulta de

$$NOX_2 + NO \longrightarrow 2NOX.$$

La velocidad de esta reacción es

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = k(\mathrm{NO})(\mathrm{NOX_2}) = kK(\mathrm{NO})^2(\mathrm{X_2}).$$

Este mecanismo explica la ley de velocidad. Es evidente que el equilibrio

$$2\,\mathrm{NO} \rightleftharpoons \mathrm{N_2O_2}$$

seguido por la etapa lenta

$$\mathrm{N_2O_2} + \mathrm{X_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{NOX}$$

explicaría también la ecuación empírica de velocidad. La diferencia entre el punto de vista de la colisión triple y estos mecanismos no es muy grande. Las moléculas NOX_2 o N_2O_2 pueden considerarse como dos moléculas que participan en una colisión «pegajosa». La suposición de equilibrio explica el coeficiente negativo de la temperatura, ya que a temperaturas más altas se disocian más moléculas dobles de NOX_2 o N_2O_2; la menor concentración de moléculas dobles da como resultado un descenso de la velocidad. Esto implica que la energía de activación es negativa. Esta explicación tiene sus problemas debido a que en la reacción del NO con el O_2, la energía de activación es cero; la disminución de la constante de velocidad con la temperatura se debe a que el factor de frecuencia es inversamente proporcional a T^3.

33.5 REACCIONES UNIMOLECULARES

La teoría de colisiones no trata directamente con reacciones unimoleculares, pero toca el tema a través del mecanismo de Lindemann. Una vez que la molécula ha sido provista de la energía suficiente por colisión, el problema es calcular la constante de velocidad para la descomposición unimolecular,

$$A^* \longrightarrow \text{Productos.}$$

La teoría de este tipo de descomposición ha sido desarrollada por O. K. Rice, H. C. Ramsberger y L. S. Kassel; más recientemente, N. B. Slater ha tratado el problema en términos más exactos y elegantes. El tratamiento se basa en la suposición de que si entra mucha energía en un modo determinado de vibración, entonces la vibración en este modo produce la disociación de la molécula.

El planteamiento de Rice-Ramsberger-Kassel supone que la molécula activada tiene cierta cantidad de energía vibracional repartida entre los diferentes grados de libertad vibracionales de la molécula. Entonces se calcula la probabilidad de que un modo particular de vibración adquiera tanta de esta energía que la vibración lleve a la disociación de la molécula en fragmentos.

Suponemos que hay s grados de libertad vibracional y que la molécula tiene j cuantos de energía distribuidos en los s grados de libertad. Sea N_j el número de formas de distribuir los j cuantos en los s grados de libertad. Sea N_m el número de formas de distribuir los j cuantos en los s grados de libertad, de forma que un grado de libertad en particular tiene m cuantos. Entonces la probabilidad de que un grado de libertad particular tenga m

cuantos es N_m/N_j. Si j y $j - m$ son grandes comparados con s, podemos mostrar† que, aproximadamente,

$$\frac{N_m}{N_j} = \left(\frac{j-m}{j}\right)^{s-1}. \tag{33.10}$$

Como j es el número total de cuantos, es proporcional a la energía vibracional total de la molécula E; el número m es proporcional a E_c, la energía crítica mínima requerida para que ocurra la disociación. Por tanto, podemos escribir la probabilidad de que un grado determinado de libertad tenga la energía crítica en la forma

$$\frac{N_m}{N_j} = \left(\frac{E-E_c}{E}\right)^{s-1}. \tag{33.11}$$

La velocidad de disociación de la molécula es proporcional a esta probabilidad, de manera que la constante de velocidad está dada por

$$k = k'\left(\frac{E-E_c}{E}\right)^{s-1}, \tag{33.12}$$

donde k' es una constante. Como E puede tener cualquier valor entre E_c e infinito, debemos promediar la constante de velocidad, utilizando una distribución de Boltzmann, sobre todos los valores de E desde E_c hasta infinito. Hallamos la integral gráficamente para valores determinados de s y E_c. Se obtiene una concordancia razonable con el experimento si usamos valores de s comparables al número de grados de libertad vibracional de la molécula.

Por consiguiente, vemos que para reacciones unimoleculares, así como para otras, la molécula debe tener al menos una energía crítica mínima para que ocurra la reacción. La interpretación de la ecuación de Arrhenius para reacciones unimoleculares es, sin embargo, más compleja. El factor preexponencial A es una función del número de grados de libertad vibracional s, así como de E_c y T. Obsérvese que la ecuación (33.11) implica que cuanto más grande sea la energía E en los modos vibracionales y mayor sea el número s de estos modos, mayor es la probabilidad de que la molécula tenga los m cuantos de energía requeridos en la vibración crítica. Un hecho relacionado es que la velocidad de activación puede ser mayor que la velocidad de la colisión predicha por el mecanismo de Lindemann. Algunas moléculas pueden «autoactivarse» en el sentido de que los cuantos de energía vibracional que están distribuidos sobre los diferentes modos de vibración pueden fluir hacia el modo crítico y suministrarle energía crítica. Este proceso aumenta la velocidad de activación.

*33.6 TERMODINAMICA IRREVERSIBLE

Se ha realizado un esfuerzo considerable en el intento de desarrollar una teoría general de las velocidades de reacción mediante la termodinámica o la mecánica estadística. Como ninguno de estos dos campos de la ciencia pueden, por sí solos, dar ninguna información sobre las velocidades de reacción, deben introducirse algunos postulados o suposiciones adicionales. Un método importante de analizar sistemas que no se encuentran en equilibrio se denomina *termodinámica irreversible*. Este método puede aplicarse a los sistemas que no

† La demostración es elemental, pero muy larga para incluirla aquí.

están «demasiado alejados» del equilibrio. La teoría se basa en el principio termodinámico de que en todo proceso irreversible, es decir, en cada proceso que se realiza a una velocidad finita, se genera entropía. Este principio se utiliza junto con el hecho de que la entropía de un sistema aislado tiene un valor máximo en el equilibrio, y con el principio de la reversibilidad microscópica†. La suposición adicional implicada es la de que los sistemas cuyo equilibrio está ligeramente perturbado pueden describirse estadísticamente casi de la misma forma que los que se encuentran en equilibrio.

Un éxito notable de esta teoría fue la deducción general de las relaciones entre ciertos pares de constantes de velocidad en procesos de transporte: las relaciones recíprocas de Onsager. Aunque estas relaciones eran ya conocidas, las deducciones eran individuales y en ciertos casos su validez era sospechosa. La teoría no es aplicable a los datos obtenidos mediante la investigación usual en la cinética química cuando el sistema se encuentra bastante lejos del equilibrio químico. Investigaciones diseñadas específicamente para verificar la teoría han apoyado sus conclusiones. Un aspecto interesante de la teoría es que exige ciertas relaciones entre las constantes de velocidad de reacciones acopladas en sistemas que no están «demasiado alejados» del equilibrio.

De interés primordial para el análisis de los procesos irreversibles es el concepto de la producción de entropía. Consideremos la desigualdad de Clausius, $dS \geqslant đQ/T$, que puede expresarse en la forma

$$dS - \frac{đQ}{T} \geq 0.$$

La cantidad de la izquierda es mayor que, o igual a, cero; por tanto, podemos escribir

$$dS - \frac{đQ}{T} = d\sigma, \tag{33.13}$$

si insistimos en que $d\sigma$ sea cero o positivo.

Si suponemos que el sistema está en contacto con una reserva a T, y una cantidad de calor $đQ$ fluye hacia el sistema, entonces una cantidad, $-đQ$, fluirá hacia la reserva. Si la cantidad, $-đQ$, se transfiere reversiblemente a la reserva, entonces el cambio de entropía de la reserva es $dS_{\text{res}} = -đQ/T$, y podemos expresar la ecuación (33.13) como

$$dS + dS_{\text{res}} = d\sigma.$$

La cantidad $d\sigma$ es el aumento de entropía del sistema más la del entorno (la reserva); $d\sigma$ se denomina *producción de entropía* del proceso. Para cualquier transformación irreversible, la producción de entropía es positiva, mientras que para una reversible la producción de entropía es cero.

Podemos escribir la ecuación (33.13) en la forma

$$T\,d\sigma = T\,dS - đQ. \tag{33.14}$$

Si aplicamos esta ecuación a una transformación, siendo T y p constantes, tenemos $đQ_p = dH$, y $T dS = d(TS)$, de modo que $T dS - đQ_p = d(TS) - dH = -d(H - TS)$; entonces

$$T\,d\sigma = -dG. \tag{33.15}$$

† Principio de reversibilidad microscópica: en el equilibrio, cualquier proceso molecular se produce a la misma velocidad que el inverso de ese proceso.

Para una reacción química a T y p constantes, tenemos $dG = (\partial G/\partial \xi)_{T,p}\, d\xi$, y en consecuencia,

$$T\, d\sigma = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi. \tag{33.16}$$

DeDonder sustituyó la cantidad, $-(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ por A, la afinidad de la reacción, y entonces,

$$\mathsf{A} \equiv -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}. \tag{33.17}$$

Al combinar esta definición con la ecuación (33.16), obtenemos

$$T\, d\sigma = \mathsf{A}\, d\xi. \tag{33.18}$$

Obsérvese que para la dirección espontánea de una reacción, $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ es negativa, de modo que la afinidad es positiva. Dividiendo por dt, obtenemos la *velocidad* de producción de entropía $d\sigma/dt$.

$$T\frac{d\sigma}{dt} = \mathsf{A}\frac{d\xi}{dt}. \tag{33.19}$$

Como según la segunda ley la velocidad de producción de entropía debe ser siempre positiva o cero, de la ecuación (33.19) se deduce que el producto de la afinidad y de la velocidad de reacción, $d\xi/dt$, debe ser siempre positivo o cero. Esto da como resultado

$$\mathsf{A}\frac{d\xi}{dt} \geq 0 \tag{33.20}$$

que se conoce como la desigualdad de DeDonder.

Hay una relación general importante que puede obtenerse con relativa facilidad combinando una ecuación de velocidad con una termodinámica. Consideremos la reacción

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C}.$$

Expresamos la ecuación de velocidad como en la sección 32.19,

$$\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = k_f c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}} - k_r c_{\mathrm{C}};$$

$$\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = k_f c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}}\left(1 - \frac{k_r c_{\mathrm{C}}}{k_f c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}}}\right).$$

Reconocemos que $c_{\mathrm{C}}/c_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}} = Q$, cociente propio de las concentraciones para la reacción, y $k_f/k_r = K$, constante de equilibrio para la reacción. Entonces tenemos

$$\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = k_f c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}}\left(1 - \frac{Q}{K}\right). \tag{33.21}$$

Cerca del equilibrio, la cantidad $k_f c_A c_B$ se aproxima a $r = k_f \bar{c}_A \bar{c}_B$, velocidad de intercambio de la reacción. Entonces

$$\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = r\left(1 - \frac{Q}{K}\right).$$

Sin embargo, tenemos las relaciones

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta G^\circ + RT \ln Q \qquad \text{y} \qquad \Delta G^\circ = -RT \ln K,$$

que se combinan para dar

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = RT \ln \frac{Q}{K} = -\mathsf{A},$$

o bien

$$\frac{Q}{K} = e^{-\mathsf{A}/RT}.$$

Como A es muy pequeña cerca del equilibrio, podemos desarrollar la exponencial en serie para obtener: $Q/K = 1 - \mathsf{A}/RT + \cdots$. Esto da a la ecuación de velocidad la forma

$$\frac{d\xi}{dt} = Vr\frac{\mathsf{A}}{RT}. \tag{33.22}$$

Esta ecuación expresa el importante resultado de que la velocidad de una reacción cerca del equilibrio es proporcional a la afinidad de la reacción.

La ecuación (33.22) es un ejemplo químico de una ley lineal análoga a la mencionada en la sección 30.2. En cada uno de esos casos, un flujo, como un flujo de calor, una corriente eléctrica, un flujo de fluido o un flujo difusivo, era proporcional a una fuerza impulsora como un gradiente de temperatura, un gradiente de potencial eléctrico, un gradiente de presión o un gradiente de concentración. En el caso químico [Ec. (33.22)], el «flujo» es la velocidad de la reacción, mientras que la fuerza impulsora es la afinidad de la reacción dividida por T.

Si combinamos el resultado de la ecuación (33.22) con la (33.19) para la velocidad de producción de entropía, obtenemos

$$\frac{d\sigma}{dt} = RVr\left(\frac{\mathsf{A}}{RT}\right)^2 = \frac{R}{Vr}\left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)^2. \tag{33.23}$$

Esto demuestra el carácter positivo de $d\sigma/dt$, pues es proporcional al cuadrado de la afinidad o al cuadrado de la velocidad de reacción.

Las dos ecuaciones (33.22) y (33.23), son típicas de la aplicación de la termodinámica a procesos irreversibles. Se obtiene, o se supone, una ley lineal de velocidad, como la de la ecuación (33.22), donde el flujo es proporcional a la fuerza impulsora y se obtiene una ecuación cuadrática para la producción de entropía en la cual, como en la ecuación (33.23), la velocidad de producción de entropía es proporcional al cuadrado de la fuerza impulsora.

33.7 TEORIA DE LAS VELOCIDADES ABSOLUTAS DE REACCION

La teoría de las velocidades absolutas de reacción, que se basa en la mecánica estadística, fue desarrollada en toda su generalidad por H. Eyring en 1935, aunque ya se intuía en las investigaciones de teoría cinética de 1915. Aquí presentaremos un desarrollo simplificado de las ecuaciones. En esta teoría tenemos el postulado del «equilibrio» fuera del equilibrio, aplicado en este caso más ampliamente que en el capítulo de la termodinámica irreversible.

El postulado fundamental de la teoría de las velocidades absolutas de reacción es el de que los reactivos se encuentran siempre en equilibrio con complejos activados. El complejo activado es aquella configuración de átomos que corresponde energéticamente a la cima de la barrera de energía que separa los reactivos de los productos (Fig. 33.2). El equilibrio se expresa como

$$A + B \rightleftharpoons M^{\ddagger},$$

y la constante de equilibrio es

$$K_{\ddagger} = \frac{(\tilde{c}^{\ddagger}/\tilde{c}^{\circ})}{(\tilde{c}_A/\tilde{c}^{\circ})(\tilde{c}_B/\tilde{c}^{\circ})}. \tag{33.24}$$

en la que las $\tilde{c}$ son las concentraciones en moles por metro cúbico. La concentración estándar, $\tilde{c}^{\circ} = 1000\ \text{mol/m}^3$. La concentración de los complejos activados es

$$\tilde{c}^{\ddagger} = \left(\frac{K_{\ddagger}}{\tilde{c}^{\circ}}\right)\tilde{c}_A\,\tilde{c}_B. \tag{33.25}$$

Conociendo la concentración de los complejos activados, el problema se reduce al cálculo de la velocidad a la cual estos complejos se descomponen en productos; esto es, debemos calcular la velocidad de la reacción

$$M^{\ddagger} \longrightarrow \text{Productos}.$$

El complejo activado es un agregado de átomos que puede considerarse similar a una molécula ordinaria, excepto en que tiene una vibración especial respecto a la cual es inestable. Esta vibración conduce a la disociación del complejo en productos. Si la frecuencia

Fig. 33.2 Variación de energía en la transformación de reactivos a productos.

de la vibración es ν, entonces la velocidad (en moles por unidad de volumen por segundo) a la que se forman los productos es

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = \nu\tilde{c}^{\ddagger}. \tag{33.26}$$

Usando la ecuación (33.25) podemos escribir

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{\nu K_{\ddagger}}{\tilde{c}^{\circ}}\tilde{c}_{\mathrm{A}}\tilde{c}_{\mathrm{B}}. \tag{33.27}$$

Pero la reacción elemental, A + B → Productos, tiene la velocidad

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = k\tilde{c}_{\mathrm{A}}\tilde{c}_{\mathrm{B}}. \tag{33.28}$$

Comparando las ecuaciones (33.27) y (33.28), encontramos que la constante de velocidad está dada por

$$k = \frac{\nu K_{\ddagger}}{\tilde{c}^{\circ}}. \tag{33.29}$$

Una revisión de los pasos que comprende la deducción de la ecuación (33.29) muestra que no está restringida por la selección de dos reactivos, sino que es correcta para cualquier reacción elemental, si se reemplaza $\tilde{c}^{\circ}$ por $(\tilde{c}^{\circ})^{-\Delta\nu}$, donde $\Delta\nu$ es el aumento neto de los coeficientes estequiométricos de una reacción elemental; para el caso anterior, $\Delta\nu = -1$.

Los valores de ν y $K_{\ddagger}$ pueden calcularse si escribimos la constante de equilibrio para las funciones de partición molecular por unidad de volumen, q/V [véase Ec. (29.75)]. Entonces

$$K_{\ddagger} = \frac{\tilde{N}^{\circ}(q_{\ddagger}/V)}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)}. \tag{33.30}$$

Cualquier función de partición molecular puede escribirse en la forma $(q/V) = fe^{-\epsilon_0/kT}$. La función f es la función de partición por unidad de volumen usando energías relativas al punto cero de energía ϵ_0 de la molécula. Entonces la ecuación (33.30) se convierte en

$$K_{\ddagger} = \frac{\tilde{N}^{\circ}f_{\ddagger}}{f_{\mathrm{A}}f_{\mathrm{B}}}e^{-(\epsilon_{0\ddagger}-\epsilon_{0\mathrm{A}}-\epsilon_{0\mathrm{B}})/kT} = \frac{\tilde{N}^{\circ}f_{\ddagger}}{f_{\mathrm{A}}f_{\mathrm{B}}}e^{-\Delta E_0^{\ddagger}/RT}. \tag{33.31}$$

La energía de activación $\Delta E_0^{\ddagger}$ está definida como la diferencia de las energías de punto cero entre el complejo activado y los reactivos: $\Delta E_0^{\ddagger} = N_{\mathrm{A}}(\epsilon_{0\ddagger} - \epsilon_{0\mathrm{A}} - \epsilon_{0\mathrm{B}})$.

Como vimos en la sección 29.12, la función de partición puede escribirse como el producto de las funciones de partición para traslación, rotación y vibración. Dirigimos nuestra atención a esa vibración particular que disocia al complejo activado en productos y factoriza la función de partición vibracional de $f_{\ddagger}$. Sea

$$f_{\ddagger} = f_{\nu}f^{\ddagger}, \tag{33.32}$$

donde $f^{\ddagger}$ es lo que queda de $f_{\ddagger}$ después de factorizar f_{ν}. Si la frecuencia de esta vibración

es v; entonces, por la ecuación (29.44),

$$f_v = \frac{\mathbf{k}T}{hv} e^{-hv/2\mathbf{k}T},$$

si v es pequeña y $hv/\mathbf{k}T \ll 1$. Como la exponencial es alrededor de uno, $f_v = \mathbf{k}T/hv$ y la ecuación (33.32) se convierte en

$$f_{\ddagger} = \frac{\mathbf{k}T}{hv} f^{\ddagger}. \tag{33.33}$$

Usando este valor de $f_{\ddagger}$ en la ecuación (33.31), obtenemos

$$K_{\ddagger} = \frac{\mathbf{k}T}{hv} \frac{\tilde{N}^{\circ} f^{\ddagger}}{f_A f_B} e^{-\Delta E_0^{\ddagger}/RT}. \tag{33.34}$$

Definimos $K^{\ddagger}$ por

$$K^{\ddagger} = \frac{\tilde{N}^{\circ} f^{\ddagger}}{f_A f_B} e^{-\Delta E_0^{\ddagger}/RT}; \tag{33.35}$$

entonces $K_{\ddagger} = (\mathbf{k}T/hv)K^{\ddagger}$. Utilizando este valor en la ecuación (33.29), para la constante de velocidad, tenemos

$$k = \frac{\mathbf{k}T}{h} \frac{K^{\ddagger}}{\tilde{c}^{\circ}}, \tag{33.36}$$

que es la ecuación de Eyring para la constante de velocidad de una reacción. El valor de $K^{\ddagger}$ puede calcularse a partir de las funciones de partición de los reactivos y el complejo activado usando una ecuación con la forma de la ecuación (33.35). Si aplicamos la ecuación (33.35) en la (33.36), obtenemos

$$k = \frac{\mathbf{k}T}{h} \left(\frac{\tilde{N}^{\circ}}{\tilde{c}^{\circ}}\right) \frac{f^{\ddagger}}{f_A f_B} e^{-\Delta E_0^{\ddagger}/RT}. \tag{33.37}$$

Comparando este resultado con la ecuación de Arrhenius, vemos que el factor de frecuencia A está dado por

$$A = \frac{\mathbf{k}T}{h} \left(\frac{\tilde{N}^{\circ}}{\tilde{c}^{\circ}}\right) \frac{f^{\ddagger}}{f_A f_B}. \tag{33.38}$$

Obsérvese que $(\tilde{N}^{\circ}/\tilde{c}^{\circ}) = N_A$.

La expresión de la ecuación (33.38) es interesante debido a que las funciones de partición dependen de los grados de libertad traslacional de las moléculas y del complejo activado, así como de los grados de libertad interna. La teoría de las colisiones no puede considerar los grados internos de libertad sin que eso le signifique una increíble complicación matemática. La teoría de Eyring incluye los grados internos de libertad de una forma muy sencilla.

Se requieren dos aspectos para calcular la constante de velocidad por la ecuación (33.37). Primero, el complejo activado debe especificarse lo suficiente a fin de poder calcular $f^{\ddagger}$; esto implica el conocimiento del tamaño y la forma para poder calcular los momentos

de inercia. Puede efectuarse el cálculo de las frecuencias vibracionales basándose en mecánica cuántica, pero es demasiado complicado. Segundo, debe conocerse $\Delta E_0^{\ddagger}$. El cálculo de $\Delta E_0^{\ddagger}$ a partir de la mecánica cuántica es bastante difícil, a menos que se hagan aproximaciones drásticas. Este procedimiento se ha aplicado con todo detalle para muchas reacciones, especialmente reacciones en las que intervienen átomos y moléculas de hidrógeno. Teniendo en cuenta las aproximaciones efectuadas, los resultados son muy buenos.

Es relativamente fácil obtener un valor aproximado del orden de magnitud del factor de frecuencia aplicando la ecuación (33.38). Consideremos la reacción

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI.$$

El factor de frecuencia es

$$A = \frac{\mathbf{k}T}{h}\frac{N_A f^{\ddagger}}{f_{H_2} f_{I_2}}.$$

La función de partición f_{H_2} puede expresarse como producto de las funciones de partición para tres grados de libertad traslacional, dos rotacionales y uno vibracional:

$$f_{I_2} = f_{H_2} = f_t^3 f_r^2 f_v.$$

Empleamos el mismo valor para f_{I_2} ya que sólo deseamos hacer un cálculo del orden de magnitud. El complejo $(HI)_2$ tiene tres grados de libertad traslacional, tres rotacionales, y cinco vibracionales (se eliminó un grado vibracional en la primera parte de la deducción); así, escribimos $f^{\ddagger} = f_t^3 f_r^3 f_v^5$. Aplicando estos valores, para A tenemos

$$A = \frac{\mathbf{k}T}{h}\frac{N_A f_t^3 f_r^3 f_v^5}{f_t^3 f_r^2 f_v f_t^3 f_r^2 f_v} = \frac{\mathbf{k}T}{h}\left(\frac{N_A f_v^3}{f_t^3 f_r}\right).$$

A temperaturas ordinarias, las magnitudes usuales de estas cantidades son $f_t \approx 10^{10}/\text{m}$, $f_r \approx 10$, $f_v \approx 1$, y $(\mathbf{k}T/h) \approx 10^{13}/\text{s}$. Aplicando estos valores, obtenemos

$$A \approx \frac{(10^{13}/\text{s})}{(10^{10}/\text{m})^3 10}(6 \times 10^{23}/\text{mol}) \approx 10^6\ \text{m}^3/\text{mol s},$$

que concuerda bastante bien con el valor que calculamos usando la ecuación (30.23) para la frecuencia de colisiones. Este valor del factor de frecuencia suele concordar con los valores de A encontrados para reacciones bimoleculares, comprendidos normalmente entre 10^6 y 10^8 $\text{m}^3/\text{mol s}$. Considerando los valores muy aproximados utilizados para las funciones de partición, la concordancia es buena.

33.8 COMPARACION DE LA TEORIA DE LA COLISION CON LA TEORIA DE LA VELOCIDAD ABSOLUTA DE REACCION

Para reacciones bimoleculares, la comparación de estas dos teorías puede realizarse fácilmente aplicando los resultados de la última sección. Consideremos la reacción bimolecular entre dos moléculas poliatómicas A y B para producir un complejo

$$A + B \longrightarrow (AB)^{\ddagger}.$$

Si n_A y n_B son los números de átomos en A y B y si ambas moléculas son no lineales,

entonces

$$f_A = f_t^3 f_r^3 f_v^{3n_A-6}, \quad f_B = f_t^3 f_r^3 f_v^{3n_B-6}, \quad f^\ddagger = f_t^3 f_r^3 f_v^{3(n_A+n_B)-7},$$

ya que el complejo contiene $n_A + n_B$ átomos. Usando estos valores en la ecuación (33.37), obtenemos

$$k = \frac{\mathbf{k}T}{h}\left(\frac{N_A f_t^3 f_r^3 f_v^{3(n_A+n_B)-7}}{f_t^3 f_r^3 f_v^{3n_A-6} f_t^3 f_r^3 f_v^{3n_B-6}}\right) e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT} = \frac{\mathbf{k}T}{h}\frac{N_A f_v^5}{f_t^3 f_r^3} e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT}. \tag{33.39}$$

Ahora bien, la ecuación de Eyring da el mismo resultado que la teoría de las colisiones si consideramos A y B como si fuesen átomos y $(AB)^\ddagger$ como si fuese diatómica; así, tendríamos $f_A = f_B = f_t^3$ y $f^\ddagger = f_t^3 f_r^2$, y

$$k_{col} = \frac{\mathbf{k}T}{h}\frac{N_A f_t^3 f_r^2}{f_t^3 f_t^3} e^{-E_0^\ddagger/RT} = \frac{\mathbf{k}T}{h}\frac{N_A f_r^2}{f_t^3} e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT}. \tag{33.40}$$

Al comparar las ecuaciones (33.39) y (33.40), obtenemos

$$k = \left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5 k_{col}. \tag{33.41}$$

El factor de probabilidad P, introducido arbitrariamente en la teoría de las colisiones, es, según la ecuación (33.41),

$$P = \left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5. \tag{33.42}$$

Si $f_v = 1$ y $f_r = 10$, entonces $P = 10^{-5}$, que no es un valor infrecuente de P. Esta ecuación nos suministra cierta comprensión sobre el efecto de los grados internos de libertad que hacen más lenta las reacciones entre las moléculas poliatómicas que entre las moléculas simples.

La gran ventaja de la teoría de las velocidades absolutas de reacción es que el equilibrio postulado entre el complejo activado y los reactivos elimina completamente el asunto de cómo se forma el complejo; en este aspecto, la teoría se parece a la termodinámica. De aquí que pueda expresarse cierta insatisfacción en relación con la teoría, ya que el objeto de la cinética es investigar los detalles del desarrollo de la reacción. La gran sencillez introducida por la suposición de equilibrio nos permite olvidar en gran parte esa sensación de insatisfacción. La teoría de las colisiones podría tener en cuenta la presencia de los grados internos de libertad. Sin embargo, el análisis matemático de este planteamiento sería de una complejidad intolerable.

33.9 ENERGIA DE GIBBS Y ENTROPIA DE ACTIVACION

La ecuación (33.36), ecuación de Eyring, puede generalizarse para aplicarla a cualquier reacción elemental,

$$A + B + C + \cdots \rightleftharpoons M^\ddagger$$

escribiendo

$$k = \frac{\mathbf{k}T}{h}(\tilde{c}^\circ)^{\Delta v}K^\ddagger,$$

donde

$$K^\ddagger = \frac{f^\ddagger}{(\tilde{N}^\circ)^{\Delta v}f_A f_B f_C \cdots} e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT}.$$

La constante de equilibrio $K^\ddagger$ puede escribirse en función de una energía† de Gibbs estándar de activación $\Delta G^\ddagger$:

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger/RT}. \tag{33.43}$$

Entonces, para la constante de velocidad, obtenemos

$$k = \frac{\mathbf{k}T}{h}(\tilde{c}^\circ)^{\Delta v}e^{-\Delta G^\ddagger/RT}, \tag{33.44}$$

que enfatiza la energía de Gibbs de activación como la cantidad fundamental, más que la energía de activación. Por tanto, podemos escribir $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\,\Delta S^\ddagger$, de forma que

$$k = \frac{\mathbf{k}T}{h}(\tilde{c}^\circ)^{\Delta v}e^{\Delta S^\ddagger/R}e^{-\Delta H^\ddagger/RT}, \tag{33.45}$$

que se parece a la ecuación de Arrhenius, excepto en que aparece $\Delta H^\ddagger$ en lugar de E^*. La cantidad $\Delta H^\ddagger$ se denomina a veces calor de activación. El factor de frecuencia A, según la ecuación (33.45), es

$$A = \frac{\mathbf{k}T}{h}(\tilde{c}^\circ)^{\Delta v}e^{\Delta S^\ddagger/R}. \tag{33.46}$$

Una entropía de activación negativa dará como resultado un factor de frecuencia bastante bajo, mientras que una entropía de activación positiva elevará su valor. El factor de probabilidad introducido en la teoría de colisiones puede interpretarse en función de la entropía de activación. Escribimos

$$N_A P z = \frac{\mathbf{k}T}{h}\frac{e^{\Delta S^\ddagger/R}}{\tilde{c}^\circ}. \tag{33.47}$$

La frecuencia de colisiones z es fácil de calcular, de manera que a partir del valor de P puede calcularse el valor de $\Delta S^\ddagger$, la entropía de activación.

Si el complejo activado se parece más a los productos que a los reactivos, entonces la entropía de activación puede ser casi igual al ΔS^0 de la reacción global. Los valores de $\Delta S^\ddagger$ y ΔS^0 parecen paralelos en muchos casos, aunque es raro que sean iguales.

† El índice superior usual para designar la energía de Gibbs estándar se omite en el símbolo $\Delta G^\ddagger$ para evitar una simbología molesta.

*33.10 REACCIONES EN SOLUCION

En la sección 32.18 mencionamos el hecho de que la constante de velocidad para una reacción en solución es a menudo casi igual que el de la misma reacción en fase gaseosa. Una constante de velocidad en solución, muy diferente a la de los gases, indica una interacción comparativamente fuerte entre el disolvente y los reactivos o el complejo activado.

La razón para la igualdad entre la velocidad de reacción en el gas y la de la solución puede explicarse con relativa facilidad a partir de la teoría de colisiones. Supongamos que una reacción requiere la colisión de dos moléculas en un gas puro A:

$$A + A \longrightarrow \text{Productos.}$$

El número de colisiones por metro cúbico por segundo puede escribirse como

$$Z_{11} = Z\tilde{N}_A^2. \tag{33.48}$$

Si se introducen moléculas extrañas de B, habrá colisiones entre A y B y colisiones entre B y B. Este hecho no cambia el número de colisiones entre A y A, que sigue siendo el dado por la ecuación (33.48). Por tanto, aunque todo el espacio del gas esté lleno con moléculas extrañas B, la constante de velocidad no debe cambiar. Partiendo de esto, la constante de velocidad en solución debe tener el mismo valor que en el gas. El argumento es correcto sólo para soluciones razonablemente ideales. Si la solución no es ideal, esto implica efectos de solvatación del tipo mencionado en el párrafo anterior.

Considérese la reacción en solución:

$$A + B \rightleftharpoons M^{\ddagger} \longrightarrow \text{Productos.}$$

La velocidad de esta reacción está dada por la ecuación (33.26),

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = \nu\tilde{c}^{\ddagger}.$$

Pero en solución,

$$K_{\ddagger} = \frac{a^{\ddagger}}{a_A a_B} = \left(\frac{\gamma^{\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B}\right)\frac{(\tilde{c}^{\ddagger}/\tilde{c}^{\circ})}{(\tilde{c}_A/\tilde{c}^{\circ})(\tilde{c}_B/\tilde{c}^{\circ})}, \tag{33.49}$$

donde $K_{\ddagger}$ es la constante de equilibrio, $\tilde{c}^{\circ} = 1000$ mol/m^3, las a son las actividades y las γ los coeficientes de actividad. Entonces, la velocidad se convierte en

$$\frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{\nu K_{\ddagger}}{\tilde{c}^{\circ}}\left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\ddagger}}\right)\tilde{c}_A \tilde{c}_B,$$

y la constante de velocidad es

$$k = \frac{\nu K_{\ddagger}}{\tilde{c}^{\circ}}\left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\ddagger}}\right).$$

La comparación de las ecuaciones (33.29) y (33.36) muestra que $\nu K_{\ddagger} = (\mathbf{k}T/h)K^{\ddagger}$, así que tenemos

$$k = \frac{\mathbf{k}T}{h}\frac{K^{\ddagger}}{\tilde{c}^{\circ}}\left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\ddagger}}\right), \tag{33.50}$$

que es la ecuación que debemos usar para tratar reacciones en solución.

La definición del coeficiente de actividad depende de la selección del estado de referencia en el cual $\gamma = 1$. Si deseamos comparar la velocidad de reacción con la velocidad en fase gaseosa, entonces escogeremos el estado de referencia del coeficiente de actividad unitario como gas ideal. Esto reduce la ecuación (33.50) a

$$k_g = \frac{\mathbf{k}T}{h}\frac{K^{\ddagger}}{\tilde{c}^{\circ}}, \tag{33.51}$$

donde k_g es la constante de velocidad para la reacción en fase gaseosa. Entonces, en solución

$$k = k_g\left(\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma^{\ddagger}}\right)_g. \tag{33.52}$$

En la ecuación (33.52), el subíndice g sobre la relación de coeficientes de actividad indica la elección del estado de referencia. La desviación de la constante de velocidad en la solución de su valor en el gas depende de esta relación de coeficientes de actividad. Si el disolvente disminuye la energía de Gibbs de los reactivos más que la del complejo activado (si los reactivos se encuentran fuertemente solvatados), entonces γ_A y γ_B serán pequeños, mientras que $\gamma^{\ddagger}$ no lo será tanto. La constante de velocidad en este caso será menor en solución que en el gas. A la inversa, si el complejo activado está fuertemente solvatado mientras que los reactivos no lo están, la constante de velocidad será mayor en solución que en el gas.

Si la reacción es de las que no se realizan en fase gaseosa, entonces es más útil escoger la solución infinitamente diluida como estado de referencia del coeficiente de actividad unitario. Si la constante de velocidad en solución infinitamente diluida es k_0, como las γ son unitarias, tenemos

$$k_0 = \frac{\mathbf{k}T}{h}\frac{K^{\ddagger}}{\tilde{c}^{\circ}}$$

y

$$k = k_0\left(\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma^{\ddagger}}\right)_0. \tag{33.53}$$

Aquí, el subíndice cero de la relación del coeficiente de actividad indica la solución infinitamente diluida como el estado de referencia.

*33.11 REACCIONES IONICAS; EFECTOS SALINOS

La mayoría de las reacciones entre los iones en solución, en especial entre iones simples de carga opuesta, se producen tan rápido que hasta hace poco era imposible medir las velocidades de estas reacciones. Los métodos de relajación como los descritos en la sección 32.19 se emplean ahora para determinar la velocidad de reacciones tales como $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$. La constante de velocidad de esta reacción en particular es $1{,}4 \times 10^{11}$ l/mol s.

Hay algunas reacciones entre iones y moléculas neutrales que se desarrollan tan lentamente que permiten el empleo de métodos ordinarios. Las constantes de velocidad de estas reacciones dependen de la fuerza iónica de la solución. La ecuación (33.53) fue deducida

primero por Brønsted y Bjerrum, antes de que se expusiera la teoría de las velocidades absolutas de reacción; si se aplica a las reacciones iónicas, la ecuación (33.53) se denomina ecuación de Brønsted-Bjerrum. Al combinar la ecuación (33.53) con la ley límite para coeficientes de actividad iónica de Debye-Hückel, puede deducirse la dependencia de la constante de velocidad de la fuerza iónica. Al expresar la ecuación (33.53) en forma logarítmica, tenemos

$$\log_{10} k = \log_{10} k_0 + \log_{10} \gamma_A + \log_{10} \gamma_B - \log_{10} \gamma^{\ddagger}. \tag{33.54}$$

El valor de $\ln \gamma$ está dado por la ecuación (16.75); comparando las ecuaciones (16.75) y (16.77), encontramos que, para un ion simple, la ley límite de Debye-Hückel es

$$\log_{10} \gamma_i = -Az_i^2 I_c^{1/2}, \tag{33.55}$$

donde A es una constante; en agua a 25 °C, $A = 0{,}50\ (\text{l/mol})^{1/2}$. Usando la ley límite en la ecuación (33.54), sabiendo que $z^{\ddagger} = z_A + z_B$, se transforma en

$$\log_{10} k = \log_{10} k_0 - A[z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2]I_c^{1/2} = \log_{10} k_0 + 2Az_A z_B I_c^{1/2}.$$

Utilizando $A = 0{,}50\ (\text{l/mol})^{1/2}$, tenemos

$$\log_{10} k = \log_{10} k_0 + z_A z_B (I_c\ \text{L/mol})^{1/2}. \tag{33.56}$$

La gráfica de $\log_{10} k$ en función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica nos daría, en solución diluida, una línea recta con una pendiente igual a $z_A z_B$.

Si los iones tienen signos iguales, $z_A z_B$ es positivo y la constante de velocidad aumenta con el aumento de la fuerza iónica. Si tienen carga opuesta, la constante de velocidad disminuye con el aumento de la fuerza iónica. La ecuación (33.56) es una descripción del efecto salino cinético primario. La figura 33.3 indica la verificación de esta ecuación según LaMer. El acuerdo es realmente satisfactorio. Las reacciones para la figura 33.3, son

I.	$Co(NH_3)_5Br^{2+} + Hg^{2+}$,	$z_A z_B = 4$,
II.	$S_2O_8^{2-} + I^-$,	$z_A z_B = 2$,
III.	$NO_2NCO_2C_2H_5^- + OH^-$,	$z_A z_B = 1$,
IV.	$C_{12}H_{22}O_{11} + OH^-$,	$z_A z_B = 0$,
V.	$H_2O_2 + H^+ + Br^-$,	$z_A z_B = -1$,
VI.	$Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^-$,	$z_A z_B = -2$.

La razón física del comportamiento en los casos de cargas iguales y desiguales en los iones, es el resultado de la carga neta relativa en el complejo. El valor del coeficiente de actividad disminuye exponencialmente con z^2. Si ambos iones tienen el mismo signo, el complejo tiene una carga neta alta comparada con la de los iones. Esto hace a $\gamma^{\ddagger}$ muy pequeña y la razón $(\gamma_A\gamma_B/\gamma^{\ddagger})_0$ es muy grande. Si los iones difieren en signo, la carga neta en el complejo es menor que la de cualquiera de los iones, $\gamma^{\ddagger}$ es entonces mucho mayor que γ_A y γ_B, y el resultado neto es que la razón $(\gamma_A\gamma_B/\gamma^{\ddagger})_0$ y la velocidad de reacción son muy pequeñas. Si una especie no esta cargada (B, por ejemplo), entonces A y el complejo tienen la misma carga y la razón $\gamma_A/\gamma^{\ddagger}$ es unitaria e independiente de $I_c^{1/2}$. El valor de γ_B no se afecta mucho por los cambios en I_c porque B es una molécula neutral.

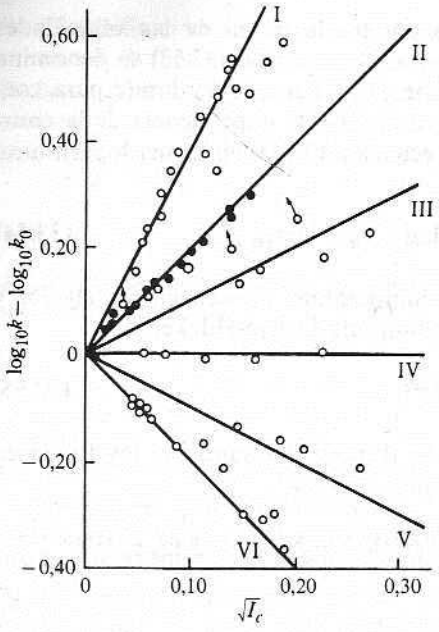


Fig. 33.3 Efecto salino primario. [Publicado con permiso de V. K. LaMer, *Chem. Revs.* **10**, 179 (1932).]

PREGUNTAS

33.1 ¿Cuál es el menor valor posible de la energía de activación para una reacción endotérmica?

33.2 La reacción $2CH_3 \xrightarrow{k} C_2H_6$ procede con una energía de activación despreciable. Estímese k por medio de la teoría de colisiones.

33.3 Entre los reactivos en reacciones de iones con moléculas polarizables operan fuerzas eléctricas de largo alcance. ¿Cuáles son éstas? ¿Sería aplicable la ecuación (33.9) a tales reacciones?

33.4 ¿Es probable que se requiera un factor estérico para la reacción $CH_3I + Rb \rightarrow RbI + CH_3$? Explíquese.

33.5 La reacción $I + I + M \rightarrow I_2 + M$, donde M es una molécula amortiguadora gaseosa, es trimolecular. Considérese si una colisión aislada de dos átomos de I pueden llevar energéticamente a I_2 *estable*. Sugiera el papel de M en la reacción.

33.6 La constante de velocidad unimolecular [Ec. (33.12)] predice que para una energía fija E, k disminuye a medida que el número de grados de libertad vibracional aumenta. Racionalícese esta tendencia.

33.7 ¿Cuál es la energía de activación E_0 de la ecuación (33.31) para la reacción $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$?

33.8 Dos iones forman un complejo activado de polaridad débilmente. ¿Cuál es el efecto esperado sobre la constante de velocidad cuando un disolvente de polaridad moderada se reemplaza por un disolvente de polaridad alta?

PROBLEMAS

33.1 A 700 K, la constante de velocidad para la reacción $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$, es $6{,}42 \times 10^{-2}$ l/mol s. La energía de activación, $E^* = 167$ kJ.

a) Calcúlese la constante de velocidad predicha por la teoría de colisiones, usando $\sigma_{H_2} = 225$ pm y $\sigma_{I_2} = 559$ pm, obtenidos a partir de mediciones de la viscosidad. Compárese con el valor experimental.

b) ¿Qué valor debería tener $\sigma_A + \sigma_B$ si la predicción de la teoría de colisiones ha de coincidir con el valor experimental?

33.2 Si la energía de activación para la reacción $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ es 167 kJ, y el ΔE para la reacción es $-8{,}2$ kJ, ¿cuál es la energía de activación para la descomposición del HI?

33.3 Si el diámetro de HI (obtenido a partir de la viscosidad) es $\sigma_{HI} = 435$ pm, estímese la velocidad de descomposición del HI a 700 K usando la expresión de la teoría cinética para el número de colisiones entre moléculas iguales y los valores de la energía de activación obtenidos en el problema 33.2.

33.4 Las distancias internucleares en las moléculas H_2, I_2 y HI son 74,0 pm, 266,7 pm y 160,4 pm, respectivamente. Empléense estos valores en lugar de los diámetros moleculares de los cálculos de los problemas 33.1 y 33.3, y obsérvese la diferencia en los resultados.

33.5 Si las moléculas de un gas tienen un diámetro de 3×10^{-10} m, calcúlese el número de colisiones triples comparado con el número de colisiones binarias en el gas a 300 K y 0,1, 1, 10 y 100 atm de presión. ¿Cuáles serían estos valores a 600 K?

33.6 Supóngase que una molécula que se descompone unimolecularmente tiene cuatro grados de libertad vibracional. Si hay 30 cuantos de energía distribuidos entre estos grados de libertad, ¿cuál es la probabilidad de que haya 10 cuantos en un grado de libertad particular? ¿Cuál es la probabilidad de que haya 20 cuantos en un grado de libertad particular?

33.7 Combínese la ecuación (33.23) con las (32.83) y (32.84) y muéstrese que la velocidad de producción de entropía por unidad de volumen es

$$\frac{d(\sigma/V)}{dt} = R\left[\frac{(\xi - \bar{\xi})_0}{V}\right]^2 \frac{e^{-2t/\tau}}{r\tau^2}.$$

Intégrese este resultado desde $t = 0$ hasta $t = \infty$, para obtener la producción total de entropía por unidad de volumen. Muéstrese que la producción total de entropía, σ/V, para la reacción química $A + B \rightleftarrows C$, tratada en la sección 32.19, está dada por

$$\frac{\sigma}{V} = \tfrac{1}{2}R\left[\frac{(c_A - \bar{c}_A)_0^2}{\bar{c}_A} + \frac{(c_B - \bar{c}_B)_0^2}{\bar{c}_B} + \frac{(c_C - \bar{c}_C)_0^2}{\bar{c}_C}\right].$$

Obsérvese que este resultado es general; para cualquier reacción, $\sigma/V = \frac{1}{2}R\,\Sigma_i (\Delta c_i)_0^2/\bar{c}_i$. La producción total de entropía cerca del equilibrio no depende de la velocidad de la reacción sino sólo de los desplazamientos y las concentraciones de equilibrio.

33.8 Estímese el factor de frecuencia a 300 K para la reacción entre un átomo y una molécula diatómica, $A + BC \rightarrow AB + C$, usando los valores de las funciones de partición dados en la sección 33.7.

33.9 Para la reacción entre el yoduro de etilo y la trietilamina, el factor de frecuencia en varios disolventes, a 100 °C, fluctúa entre 2×10^3 y 1×10^5 l/mol s. Calcúlese el intervalo de $\Delta S^{\ddagger}$ para la reacción.

33.10 Dados los datos:

Reactivos	A/(l/mol s)
$Cr(H_2O)_6^{3+} + CNS^-$	10^{19}
$Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^-$	5×10^{17}
$ClO^- + ClO_2^-$	9×10^8

Suponiendo que $T \approx 300$ K; calcúlese $\Delta S^{\ddagger}$ para cada reacción y compárense. (El efecto se interpreta en función de una mayor pérdida de la envoltura de disolvente de los dos iones cuando dos iones de carga opuesta forman un complejo activado.)

33.11 Predígase el efecto del aumento de la fuerza iónica sobre la constante de velocidad para cada una de las reacciones siguientes.

a) $Pt(NH_3)_3Cl^+ + NO_2^-$; b) $PtCl_4^{2-} + OH^-$; c) $Pt(NH_3)_2Cl_2 + OH^-$.

33.12 Considérese la reacción de dos átomos para formar un complejo activado: $A + B \rightleftharpoons (AB)$. Escribir las funciones de partición para los átomos y el complejo diatómico y mostrar que el factor de frecuencia predicho por la ecuación de Eyring es idéntico al predicho por la teoría de colisiones si r_{AB}, la distancia interatómica en el complejo, se identifica con σ_{AB}.

33.13 Considérese la reacción $NO + Cl_2 \rightleftharpoons NOCl + Cl$. Los valores de θ_v, θ_r y r_e para NO y Cl_2 se dan en la tabla 29.1. Estímese el factor de frecuencia para esta reacción a 300 K usando la ecuación de Eyring. Supóngase que el complejo activado es lineal: Cl—Cl—N—O y que la distancia N—Cl es 200 pm, mientras que las distancias Cl—Cl y N—O son las mismas que en las moléculas separadas. La degeneración del estado electrónico es la misma en los estados inicial y activado. Supóngase que para todos los grados de libertad vibracional, $f_v = 1$.

34

Cinética química

III. Reacciones heterogéneas, electrólisis, fotoquímica

34.1 REACCIONES HETEROGENEAS

Desde muy pronto en el desarrollo del arte de la química se reconoció que los polvos de varias clases finamente divididos servían como catalizadores para muchas reacciones. Pero sólo recientemente se han podido aclarar los detalles del mecanismo de las reacciones en superficies. Durante mucho tiempo se pensó que la función de la superficie consistía en concentrar los reactivos sobre ella; el aumento de la velocidad se atribuía al aumento en la «concentración». Se puede probar que estas afirmaciones no son estrictamente correctas para la gran mayoría de las reacciones. Los cálculos demuestran que para que un efecto de concentración de esta naturaleza produzca los aumentos de velocidad que suelen observarse, se requerirían áreas superficiales por gramo de catalizador imposibles de alcanzar.

En la mayoría de los casos, el aumento de la velocidad de reacción en una superficie se debe a que la reacción de superficie tiene una energía de activación menor que la de la reacción homogénea. A temperaturas normales, cada kilojoule de diferencia entre las energías de activación equivale a un factor de 1,5 en la velocidad. Por tanto, el mecanismo de acción de la superficie es el mismo que el de cualquier otro catalizador (véase Sec. 32.20) en lo que atañe al establecimiento de una trayectoria alterna de menor energía de activación para la reacción.

34.2 ETAPAS DEL MECANISMO DE LAS REACCIONES DE SUPERFICIE

Para que se produzca una reacción sobre una superficie deben cumplirse las siguientes etapas:

1. Difusión de los reactivos hacia la superficie.
2. Adsorción de los reactivos en la superficie.
3. Reacción en la superficie.
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de los productos desde la superficie.

Cualquiera de estos procesos, o una combinación de ellos puede ser lento y, en consecuencia, determinante de la velocidad.

En reacciones gaseosas, los pasos de difusión (1) y (5) son muy rápidos y raramente determinan la velocidad. Para reacciones muy rápidas en solución, la velocidad puede estar limitada por difusión desde o hacia la superficie del catalizador. Si el paso de menor velocidad es la difusión, entonces la concentración $\tilde{c}'$ de las especies que se difunden en la superficie diferirá de la concentración $\tilde{c}$ en el seno de la reacción. En la figura 34.1, la concentración se representa como una función de la distancia desde la superficie. Las dos líneas discontinuas dan una aproximación adecuada de la curva. La distancia δ es el espesor de la capa de difusión. Nernst introdujo esta aproximación, y la capa en la cual la concentración difiere apreciablemente de la concentración del seno de la reacción se denomina capa de difusión de Nernst. El gradiente de concentración a través de la capa de difusión está dado por $(\tilde{c} - \tilde{c}')/\delta$, de manera que la velocidad de transporte por metro cuadrado de superficie es

$$\frac{-D(\tilde{c} - \tilde{c}')}{\delta},$$

donde D es el coeficiente de difusión. Esta aproximación es una simple corrección a las ecuaciones cinéticas si la difusión es lo suficientemente lenta como para ser tenida en cuenta. La velocidad de difusión puede aumentar mucho por medio de agitación vigorosa, ya que así se adelgaza la capa de difusión. El espesor δ es del orden de 0,001 cm en una solución bien agitada. En soluciones sin agitación suficiente, el espesor es del orden de 0,005 a 0,010 cm.

Es más frecuente que la velocidad de la reacción esté determinada por la etapa (2) o por una combinación de las etapas (3) y (4). Consideraremos estos casos por orden.

34.3 DESCOMPOSICIONES SIMPLES EN SUPERFICIES

En el caso de la descomposición simple de una molécula en la superficie, el proceso puede considerarse como una reacción química entre un reactivo A y un sitio libre S en la superficie. Después de la adsorción, la molécula A puede desorberse sin modificación o puede descomponerse en los productos. Las etapas elementales pueden expresarse

$$\text{Adsorción:} \quad A + S \xrightarrow{k_1} AS;$$

$$\text{Desorción:} \quad AS \xrightarrow{k_{-1}} A + S;$$

$$\text{Descomposición:} \quad AS \xrightarrow{k_2} \text{Productos.}$$

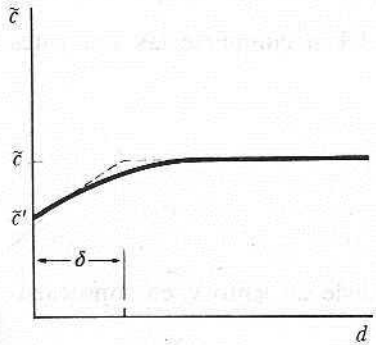


Fig. 34.1 La capa de difusión de Nernst.

Si la velocidad de reacción por metro cuadrado de superficie es v, entonces

$$\frac{d(\xi/A)}{dt} = v = k_2 c_{AS}, \tag{34.1}$$

donde c_{AS} es la concentración (mol/m^2) de A en la superficie.

Sea c_s la concentración total de los sitios de la superficie por metro cuadrado y θ la fracción de sitios cubierta por A. Entonces, $c_{AS} = c_s\theta$, y $c_s(1 - \theta) = c_s$ es la concentración de sitios libres en la superficie. En consecuencia, podemos expresar la velocidad de la reacción como

$$v = k_2 c_s \theta. \tag{34.2}$$

El valor de θ se obtiene aplicando la condición de estado estacionario a la velocidad de formación de AS:

$$\frac{dc_{AS}}{dt} = 0 = k_1 c_a c_s(1 - \theta) - k_{-1} c_s \theta - k_2 c_s \theta, \tag{34.3}$$

donde c_a es la concentración del reactivo A, tanto en el gas como en solución. Por la ecuación (34.3), obtenemos

$$\theta = \frac{k_1 c_a}{k_1 c_a + k_{-1} + k_2}. \tag{34.4}$$

Sustituyendo este valor de θ en la ecuación de velocidad, (34.2), obtenemos

$$v = \frac{k_2 k_1 c_s c_a}{k_1 c_a + k_{-1} + k_2}. \tag{34.5}$$

Si hemos de considerar la ecuación (34.5) en su totalidad, entonces es conveniente invertirla:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_2 c_s} + \frac{k_{-1} + k_2}{k_2 k_1 c_s c_a}. \tag{34.6}$$

Una gráfica de $1/v$ en función de $1/c_a$ proporciona $1/k_2 c_s$ como la ordenada en el origen y $(k_{-1} + k_2)/k_2 k_1 c_s$ como la pendiente. Usualmente es más conveniente considerar los casos límite de la ecuación (34.5).

Caso 1. La velocidad de descomposición es muy grande en comparación con las velocidades de adsorción y desorción. En este caso, $k_2 \gg k_1 c_a + k_{-1}$, y el denominador de la ecuación (34.5) es igual a k_2; entonces, la velocidad está dada por

$$v = k_1 c_s c_a. \tag{34.7}$$

Esta no es otra cosa que la velocidad de adsorción. Físicamente, la suposición de que k_2 es grande implica que una molécula adsorbida se descompone de inmediato, por lo que la velocidad de descomposición depende de lo rápido que pueden ser adsorbidas las moléculas Por la ecuación (34.4) y la suposición de que $k_2 \gg k_1 c_a$, se deduce que $\theta \ll 1$. La superficie se encuentra escasamente cubierta por el reactivo. La reacción es de primer orden en la concentración del reactivo A. Esta situación se observa en la descomposición del N_2O en oro, y del HI en platino.

Caso 2. La velocidad de descomposición es muy pequeña en comparación con las velocidades de absorción y desorción. En este caso, k_2 es muy pequeño, de manera que el denominador en las ecuaciones (34.4) y (34.5) es $k_1 c_a + k_{-1}$. Introduciendo la constante de equilibrio de absorción $K = k_1/k_{-1}$, la ecuación (34.4) se convierte en

$$\theta = \frac{Kc_a}{Kc_a + 1}, \tag{34.8}$$

que es la isoterma de adsorción de Langmuir. La ocurrencia de la descomposición no afecta el equilibrio de adsorción. La velocidad es

$$v = \frac{k_2 K c_s c_a}{Kc_a + 1}. \tag{34.9}$$

En este caso, tanto el recubrimiento superficial θ como la velocidad dependen de la concentración c_a. A bajas concentraciones, $Kc_a \ll 1$, y $\theta \approx Kc_a$; el recubrimiento es pequeño. Por tanto,

$$v = k_2 K c_s c_a, \tag{34.10}$$

y la reacción es de primer orden en la concentración de A. A altas concentraciones, $Kc_a \gg 1$ y $\theta \approx 1$; la superficie se encuentra casi cubierta por A. Entonces

$$v = k_2 c_s \tag{34.11}$$

y la reacción es de orden cero respecto a A. Como el recubrimiento de la superficie deja de cambiar significativamente con la concentración de A a altas concentraciones, la velocidad de reacción se hace independiente de la concentración de A. Las descomposiciones de HI en oro y de NH_3 en molibdeno son de orden cero a altas presiones de HI y NH_3.

La variación típica de la velocidad de reacción como una función de la concentración del reactivo se muestra en la figura 34.2. Esta figura debe compararse con la figura 32.12, que muestra el mismo comportamiento para un catalizador homogéneo. Obsérvese que la ecuación (34.5) tiene la misma forma que la (32.95), la ecuación para la catálisis homogénea, que es igual que la ley de Michaelis-Menten [Ec. (32.100)] para enzimas. Además, la ecuación (34.6) tiene la misma forma que la ecuación de Lineweaver-Burk para enzimas.

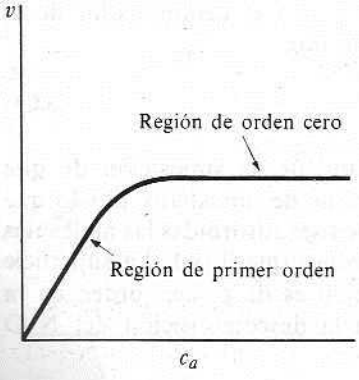


Fig. 34.2 Velocidad de una reacción de superficie como una función de la concentración del reactivo.

34.4 REACCIONES BIMOLECULARES EN SUPERFICIES

Dos moléculas A y B pueden reaccionar en una superficie si ocupan sitios vecinos de ésta. Sea θ_a y θ_b las fracciones de los sitios de la superficie cubiertos por A y B, respectivamente, y sea θ_v la fracción de sitios vacíos; $\theta_v = 1 - \theta_a - \theta_b$. Representamos la reacción por

$$\text{AS} + \text{BS} \xrightarrow{k} \text{Productos.}$$

La velocidad por unidad de área, v, es

$$v = kc_s^2\theta_a\theta_b. \tag{34.12}$$

Para hallar θ_a y θ_b, consideramos las dos reacciones de adsorción

$$\text{A} + \text{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{AS} \qquad \text{y} \qquad \text{B} + \text{S} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \text{BS}.$$

Las ecuaciones de estado estacionario son

$$\frac{dc_{\text{AS}}}{dt} = 0 = k_1c_sc_a\theta_v - k_{-1}c_s\theta_a - kc_s^2\theta_a\theta_b;$$

$$\frac{dc_{\text{BS}}}{dt} = 0 = k_2c_sc_b\theta_v - k_{-2}c_s\theta_b - kc_s^2\theta_a\theta_b.$$

Como $\theta_v = 1 - \theta_a - \theta_b$, estas dos ecuaciones pueden resolverse para θ_a y θ_b. Consideraremos sólo el caso para el que k es muy pequeña; si hacemos $k = 0$, estas ecuaciones se reducen a

$$\theta_a = K_1c_a\theta_v, \qquad \theta_b = K_2c_b\theta_v, \tag{34.13}$$

donde $K_1 = k_1/k_{-1}$ y $K_2 = k_2/k_{-2}$. Usando estos valores de θ_a y θ_b en $\theta_v = 1 - \theta_a - \theta_b$, obtenemos

$$\theta_v = 1 - K_1c_a\theta_v - K_2c_b\theta_v,$$

de manera que

$$\theta_v = \frac{1}{1 + K_1c_a + K_2c_b}. \tag{34.14}$$

Este valor de θ_v da a las ecuaciones (34.13) la forma

$$\theta_a = \frac{K_1c_a}{1 + K_1c_a + K_2c_b}, \qquad \theta_b = \frac{K_2c_b}{1 + K_1c_a + K_2c_b}. \tag{34.15}$$

Usando estos valores en la ecuación (34.12) resulta la ley de velocidad

$$v = \frac{kK_1K_2c_s^2c_ac_b}{(1 + K_1c_a + K_2c_b)^2}, \tag{34.16}$$

que tiene algunas características poco usuales. Examinaremos cada caso por separado.

Caso 1. Tanto la adsorción de A como la de B son débiles; la superficie se encuentra

poco cubierta. En este caso, $K_1c_a \ll 1$ y $K_2c_b \ll 1$. El denominador de la ecuación (34.16) es alrededor de la unidad y la ley de velocidad es

$$v = kK_1K_2c_s^2c_ac_b. \tag{34.17}$$

La reacción es en general de segundo orden, y de primer orden respecto a A y a B.

Caso 2. Un reactivo, A, es adsorbido con más fuerza que el otro. En este caso, $K_1c_a \gg K_2c_b$; el denominador es casi igual a $1 + K_1c_a$, y la ecuación (34.16) toma la forma

$$v = \frac{kK_1K_2c_s^2c_ac_b}{(1 + K_1c_a)^2}. \tag{34.18}$$

La velocidad es de primer orden respecto al reactivo adsorbido con menos fuerza; la dependencia de la velocidad de la concentración del reactivo adsorbido con más fuerza es más complicada. A valores bajos de c_a, la velocidad aumenta a medida que aumenta c_a, pasa por un valor máximo en $c_a = 1/K_1$ y después disminuye con un aumento adicional de c_a. A valores muy altos de c_a, la velocidad se hace inversamente proporcional de c_a (véase el Caso 3).

Caso 3. Un reactivo es absorbido muy fuertemente. Si A es adsorbido con mucha fuerza, tenemos la misma situación que en el caso 2, con la condición adicional de que $K_1c_a \gg 1$, de manera que el denominador de la ecuación (34.18) es $(K_1c_a)^2$. Entonces la velocidad es

$$v = \frac{kK_2c_s^2c_b}{K_1c_a}. \tag{34.19}$$

La velocidad de la reacción es inversamente proporcional a la concentración de la especie adsorbida con más fuerza. Este es un ejemplo de inhibición, o envenenamiento. En este caso uno de los propios reactivos inhibe la reacción. La reacción entre el etileno y el hidrógeno en cobre es de este tipo. A bajas temperaturas, la velocidad está dada por

$$v = k\frac{p_{H_2}}{p_{C_2H_4}},$$

siendo el etileno fuertemente adsorbido. A temperaturas mayores, el etileno se adsorbe con menos fuerza, la superficie está escasamente cubierta y la expresión de la velocidad se reduce a la dada por la ecuación (34.17):

$$v = k'p_{H_2}p_{C_2H_4}.$$

En general, es cierto que si una sustancia es adsorbida fuertemente en una superficie (no importa si es un reactivo, un producto o un material extraño) la velocidad es inversamente proporcional a la concentración de la sustancia adsorbida fuertemente; la sustancia inhibe la reacción.

34.5 FUNCION DE LA SUPERFICIE EN LA CATALISIS

En la catálisis homogénea, el catalizador se combina químicamente con uno de los reactivos para formar un compuesto que reacciona con rapidez para formar productos. Lo mismo es cierto de una superficie que actúa como catalizador. Uno o más reactivos se adsorben

químicamente sobre la superficie; esto equivale a la formación del intermediario químico en el caso homogéneo. En ambos casos, el efecto del catalizador es proporcionar una trayectoria alternativa con menor energía de activación. Esta menor energía es la causa principal del aumento de la velocidad de reacción. La figura 34.3 muestra esquemáticamente la variación de la energía a medida que los reactivos pasan a productos. De la figura se desprende que si la energía de activación para la reacción directa disminuye, entonces la de la reacción inversa disminuye en la misma cantidad. Por tanto, el catalizador aumenta las velocidades de la reacción directa *y de la inversa* en el mismo factor.

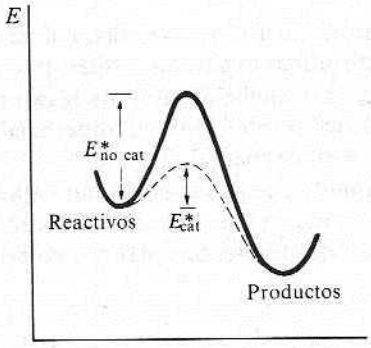


Fig. 34.3 Energías superficiales para reacciones no catalizadas y catalizadas.

La tabla 34.1 muestra algunos valores de las energías de activación para varias reacciones en superficies, y los correspondientes valores para la reacción no catalizada.

Un hecho importante acerca de las reacciones superficiales es que los sitios superficiales sobre un catalizador tienen diferente capacidad para adsorber las moléculas reactivas. Esto se demuestra por la acción de los venenos catalíticos. En la sección anterior, el efecto de la adsorción fuerte de un reactivo era inhibir la reacción o envenenar al catalizador. Las moléculas extrañas que no toman parte en la reacción también pueden envenenar la

Tabla 34.1
Energías de activación para reacciones catalizadas y no catalizadas

Descomposición del	Superficie	E^*_{cat}/(kJ/mol)	$E^*_{\text{no cat}}$/(kJ/mol)
HI	Au	105	184
	Pt	59	
N_2O	Au	121	245
	Pt	136	
NH_3	W	163	330
	Os	197	
	Mo	130–180	
CH_4	Pt	230–250	330

Con permiso de K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*. McGraw-Hill, Nueva York, 1950.

superficie si se adsorben fuertemente. El efecto algebraico de la ecuación de velocidad es hacer que la velocidad sea inversamente proporcional a alguna potencia, en general la primera potencia, de la concentración del veneno.

Se ha mostrado que la cantidad de veneno requerida para detener la reacción suele ser significativamente más pequeña que la cantidad requerida para formar una monocapa de veneno sobre la superficie. Esta observación llevó a H. S. Taylor a postular que la adsorción y la consiguiente reacción muestran tendencia a producirse en ciertas regiones de la superficie llamadas «centros activos». Los centros activos pueden constituir sólo una pequeña fracción del número total de sitios superficiales. Si estos centros activos están cubiertos por moléculas del veneno, la reacción sólo puede proseguir a una velocidad extremadamente lenta.

Imaginemos la apariencia de una superficie a escala atómica. Existen grietas, colinas y valles, fronteras entre granos individuales, diferentes caras cristalinas expuestas, orillas, puntos, etc. No es de extrañar que la adsorción tenga lugar con más facilidad en unos lugares que en otros. Las consecuencias cinético-químicas de esta falta de uniformidad superficial han sido muy estudiadas desde los puntos de vista teórico y experimental.

La naturaleza química de la superficie determina su habilidad para actuar como catalizador para un tipo determinado de reacción. Como ejemplo, pueden considerarse dos reacciones de un alcohol. El alcohol se deshidrogena en metales del grupo del platino, como Ni, Pd y Pt.

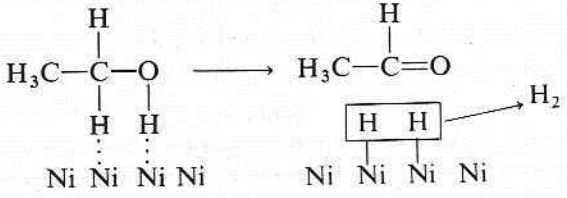
$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2.$$

En una superficie como la alúmina, se produce deshidratación:

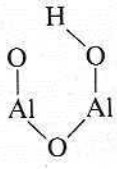
$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_2CH_2 + H_2O.$$

En los dos casos, el modo de enlace es diferente.

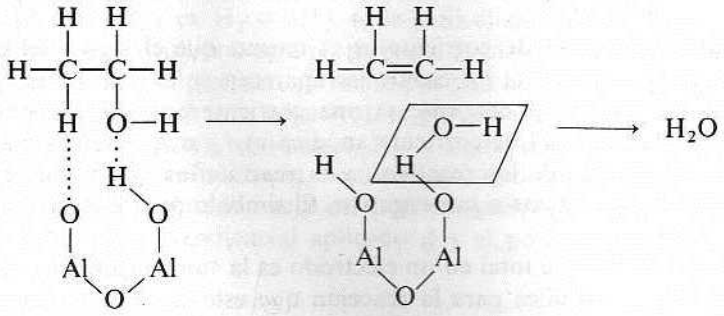
El níquel tiene una fuerte afinidad por el hidrógeno, de manera que en el níquel el enlace probablemente hacia los átomos de hidrógeno:



En la alúmina, hay grupos hidroxilo sobre la superficie así como grupos óxido. Puede suponerse que la superficie tiene la configuración



Entonces el enlace del alcohol podría ser



Después de la desorción de la molécula de agua, la superficie queda inalterada. Obsérvese que estos diagramas sólo representan suposiciones probables acerca de la estructura de la superficie y del modo de enlace de la molécula.

34.6 ELECTROLISIS Y POLARIZACION

La electrólisis se refiere a la reacción o reacciones químicas que acompañan el paso de una corriente suministrada por una fuente externa a través de una solución electrolítica. Una celda electroquímica a través de la que pasa una corriente se dice que está *polarizada*. La polarización es un término general que se refiere al fenómeno asociado con el paso de una corriente a través de una celda.

Podemos escribir cualquier semirreacción electrolítica en la forma general:

$$0 = \sum_i \nu_i A_i + \nu_e e^-.$$

La cantidad de carga que pasa por el electrodo a medida que la reacción avanza por $d\xi$ es dQ, donde

$$dQ = \nu_e F \, d\xi. \tag{34.20}$$

La corriente está dada por $I = dQ/dt$, de manera que

$$I = \nu_e F \frac{d\xi}{dt}. \tag{34.21}$$

La corriente es proporcional a la velocidad, $d\xi/dt$, de la reacción (o viceversa), de manera que la velocidad suele expresarse en amperes. Si A es el área del electrodo, entonces la densidad de corriente, i, es

$$i = \frac{I}{A} = \nu_e F\left(\frac{1}{A}\frac{d\xi}{dt}\right);$$

$$i = \nu_e F v_A. \tag{34.22}$$

donde v_A es la velocidad de reacción por unidad de área,

$$v_A = \frac{1}{A}\frac{d\xi}{dt}. \tag{34.23}$$

La cantidad significativa es la velocidad por unidad de área; por consiguiente, usaremos densidades de corriente para describir las velocidades, siendo las unidades comunes A/cm^2 o mA/cm^2.

El signo de la densidad de corriente es el mismo que el signo del coeficiente estequiométrico ν_e. Si ν_e es positivo, los electrones aparecen en el lado de los productos, y la reacción es una oxidación. La corriente es una corriente *anódica* y tiene signo positivo. El símbolo para una densidad de corriente anódica es i_+ o i_a. Si ν_e es negativo, los electrones aparecen en el lado de los reactivos, y la reacción es una reducción. La corriente es una corriente *catódica* y tiene signo negativo. El símbolo para una densidad de corriente catódica es i_- o i_c.

La densidad de corriente total en un electrodo es la suma algebraica de las densidades de corriente anódica y catódica para la reacción que está teniendo lugar en el electrodo:

$$i = i_a + i_c. \tag{34.24}$$

Si se está produciendo más de una reacción electrolítica en el electrodo, la densidad de corriente total es la suma de las densidades de corriente para todas las reacciones anódicas y catódicas que se llevan a cabo en ese electrodo.

El estudio de las reacciones del electrodo es único en el sentido en que, hasta cierto límite, la velocidad de la reacción puede controlarse con sólo aumentar o disminuir la corriente que pasa por la celda. La reacción de electrólisis también difiere de otras reacciones en que la «mitad» de ésta tiene lugar en un electrodo, y la otra «mitad», en el segundo electrodo, que puede encontrarse a cierta distancia del primero. Por ejemplo, la electrólisis del agua,

$$H_2O \longrightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}O_2,$$

puede romperse en dos «medias» reacciones:

$$\text{En el cátodo:} \qquad 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2,$$

$$\text{En el ánodo:} \qquad H_2O \longrightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Cada una de estas reacciones se realiza a la misma velocidad I, la corriente que pasa. Si el área del cátodo es A_c y la del ánodo es A_a, entonces la velocidad de la reacción catódica por unidad de área del cátodo es $i_c = I/A_c$, y la de la reacción anódica por unidad de área del ánodo es $i_a = I/A_a$. La densidad de corriente en cualquier electrodo depende de las concentraciones de reactivos y productos cerca del electrodo, igual que cualquier velocidad de reacción depende de las concentraciones. Además, la densidad de corriente depende del material del electrodo y muy fuertemente del potencial del electrodo. Los fenómenos asociados con la electrólisis se encuentran propiamente relacionados con la cinética de reacciones en superficies. Debido a las grandes dificultades experimentales, sobre todo el problema del control de las impurezas en soluciones líquidas, el estudio de la cinética de los electrodos se ha hecho razonablemente científico hace poco. Parte del trabajo antiguo es excelente, pero en general es erróneo.

34.7 POLARIZACION EN UN ELECTRODO

Antes que describir la electrólisis de una solución con dos electrodos cualesquiera, empezamos por considerar un solo electrodo reversible en equilibrio y preguntar qué ocurre si pasamos una corriente al electrodo.

Consideremos un electrodo de hidrógeno en equilibrio con iones H^+ a la concentración c y gas hidrógeno a una presión p. El potencial de equilibrio de este electrodo se denota por ϕ_0. El equilibrio es $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$. Si el potencial de electrodo aumenta (se hace más positivo), este equilibrio será perturbado. Predominará la reacción de izquierda a derecha, el H_2 se oxidará y fluirá una corriente positiva hacia la solución. Si el potencial del electrodo disminuye (se hace más negativo), se perturbará el equilibrio. La reacción de derecha a izquierda predominará, se liberará H_2, y fluirá una corriente positiva hacia el electrodo, o una corriente negativa hacia la solución. La corriente que fluye hacia el electrodo, por tanto, depende de la diferencia del potencial respecto a su valor de equilibrio, $\phi - \phi_0$. La diferencia entre el potencial aplicado ϕ y el potencial de equilibrio ϕ_0, es el sobrepotencial, o sobrevoltaje, η:

$$\eta \equiv \phi - \phi_0. \tag{34.25}$$

Como la corriente varía continuamente con el potencial y, por tanto, con el sobrepotencial, podemos desarrollar la corriente en una serie de Taylor. Como $i = 0$ cuando $\eta = 0$, la serie es

$$i = \left(\frac{di}{d\eta}\right)_{\eta=0} \eta + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2i}{d\eta^2}\right)_{\eta=0} \eta^2 + \cdots. \tag{34.26}$$

Podemos escribir esto de una manera ligeramente diferente, utilizando sólo el primer término,

$$i = \left(\frac{i_0 F}{RT}\right)\eta. \tag{34.27}$$

Para valores pequeños de η, i es proporcional a η. Obsérvese también que el signo de i depende de signo de η. La *densidad de corriente de intercambio* para la reacción, i_0, definida por la ecuación (34.27), es el valor de equilibrio para la densidad de corriente anódica o catódica. El valor de i_0 depende de las concentraciones de los materiales electroactivos, H^+ y H_2 en este caso, y de la composición de la superficie del electrodo.

Para la reacción de producción de hidrógeno en platino, por ejemplo, $i_0 \approx 10^{-2}$ A/cm^2, pero en mercurio, $i_0 \approx 10^{-14}$ A/cm^2. Estos son, de hecho, los valores de i_0 que nos permiten usar el platino como colector de electrones para un electrodo reversible de hidrógeno y evitar que utilicemos mercurio para este propósito.

En el sentido cinético existe una pequeña diferencia entre los llamados electrodos reversibles y los irreversibles. El potencial reversible de un electrodo se mide equilibrando una celda en un circuito potenciométrico. Esto incluye detectar el punto en el que el flujo de corriente al electrodo es cero. Supongamos que el galvanómetro registra «corriente cero» para cualquier valor de corriente entre i' y $-i'$. La magnitud de i' depende de la sensibilidad del galvanómetro. Las características de un electrodo «muy reversible» y un electrodo «muy irreversible» se muestran en la figura 34.4. El equilibrio se observará para el electrodo reversible para cualquier valor en el intervalo entre ϕ_2 y ϕ_1. Esta incertidumbre en la medición de ϕ_0 es muy pequeña.

Para el electrodo irreversible (Fig. 34.4b), el punto nulo se registra en todas partes del amplio intervalo de potencial entre ϕ_1' y ϕ_2'. La pendiente de la curva es muy pequeña; esto es, i_0 es muy pequeña. Un electrodo con i_0 grande es, por tanto, «más reversible» que uno con un valor pequeño de i_0.

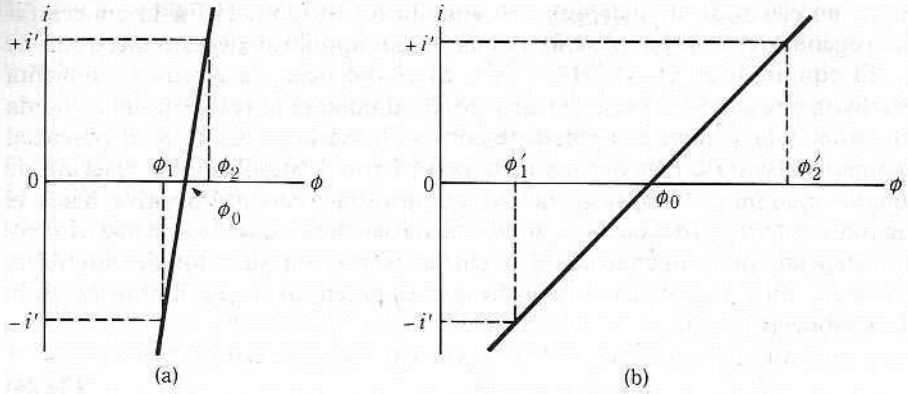


Fig. 34.4 Relación corriente-potencial en (a) un electrodo reversible y (b) uno irreversible.

34.8 MEDICION DEL SOBREVOLTAJE

Antes de considerar las ideas teóricas que relacionan la corriente con el sobrevoltaje, debemos entender primero el principio de medición del sobrevoltaje. En la figura 34.5 se muestra una celda esquemáticamente. Una corriente medida se pasa a través de dos electrodos A y B. El electrodo de referencia R es del mismo tipo que el electrodo B. Se dispone el sistema de manera que se establezca el mismo equilibrio de electrodo en B y R. Cuando $i = 0$, B y R tienen el mismo potencial. Cuando la corriente pasa hacia B, este electrodo tiene un potencial medido en el potenciómetro P que es diferente del de R, que no transporta corriente. Esta diferencia de potencial es el sobrevoltaje medido, $\eta_m = \phi_B - \phi_R$. El valor de η_m se mide para varios valores de la densidad de corriente.

Cuando se está llevando a cabo el experimento, el valor medido contiene una componente óhmmica de la caída de ir entre R y B, una componente de concentración resultante de los cambios de concentración en las vecindades del electrodo, y una componente, denotada por η, que está relacionada con la constante de velocidad de la reacción. Por tanto

$$\eta_m = \eta_{\text{óhmmica}} + \eta_{\text{conc}} + \eta. \tag{34.28}$$

Existen métodos para medir $\eta_{\text{óhmmica}}$ separadamente; en general, η_{conc} puede reducirse a un valor despreciable por medio de agitación vigorosa. Por consiguiente, η puede encontrarse

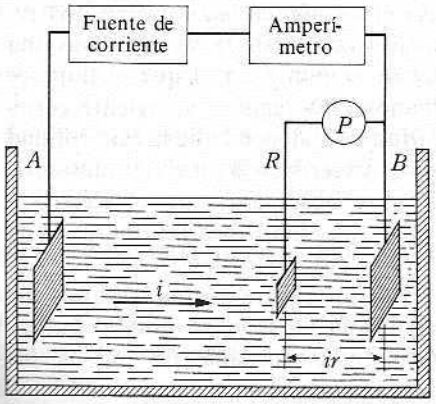


Fig. 34.5 Celda para la medición del sobrevoltaje.

a partir de η_m como una función de la densidad de corriente. Esta η, que está relacionada con la constante de velocidad de la reacción, suele llamarse sobrevoltaje de activación.

*34.9 RELACION CORRIENTE-POTENCIAL

Para deducir la ecuación que relaciona la corriente con el sobrepotencial, consideramos la disolución de un metal; la reacción es

$$\text{M(metal)} \longrightarrow \text{M}^{z+}\text{(aq)} + ze^-\text{(metal)}.$$

La reacción inversa es la reacción de deposición de un metal. Dentro del metal, se establece muy rápido el equilibrio

$$\text{M}^{z+}\text{(metal)} + ze^-\text{(metal)} \rightleftharpoons \text{M(metal)}.$$

Sumando estas dos ecuaciones, obtenemos

$$\text{M}^{z+}\text{(metal)} \longrightarrow \text{M}^{z+}\text{(aq)},$$

como una reacción de transferencia de carga efectiva. Así, podemos pensar en la reacción de disolución de un metal como una en la que un ion metálico del metal pasa una barrera de potencial de activación y se convierte en un ion metálico en la solución acuosa. Similarmente, la reacción de electrodeposición es la transferencia del ion metálico de la fase acuosa sobre una barrera de potencial hacia el metal. La dependencia de la corriente del potencial es una consecuencia de la dependencia de la altura de la barrera del potencial. Las relaciones se muestran en la figura 34.6(a) y (b).

Consideramos primero el caso hipotético en el que no existe una diferencia de potencial eléctrico entre el metal y la solución. Entonces, la energía de Gibbs de activación está dada simplemente por $\Delta G_f^{\ddagger}$ para la reacción anódica y por $\Delta G_r^{\ddagger}$ para la reacción catódica (Fig. 34.6a). Después, aplicamos un potencial, ϕ, al metal, manteniendo el potencial eléctrico de la solución, ϕ_s, a su valor convencional original, $\phi_s = 0$. La energía de Gibbs del ion metálico del metal aumenta en una cantidad $zF\phi$ (Fig. 34.6b). La energía de Gibbs del ion

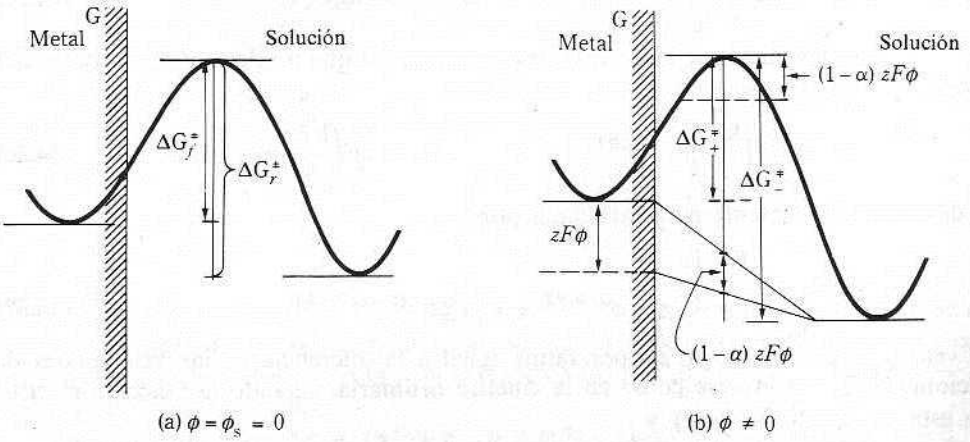


Fig. 34.6 Dependencia de la energía de Gibbs de activación del potencial.

metálico en el estado activado también aumenta en una cantidad $(1 - \alpha)zF\phi$, donde $0 \leqslant \alpha \leqslant 1$. El resultado neto es que la energía de Gibbs de activación para la reacción anódica, $\Delta G_+^{\ddagger}$, en presencia de un potencial ϕ, está dada por

$$\Delta G_+^{\ddagger} = \Delta G_f^{\ddagger} + (1 - \alpha)zF\phi - zF\phi = \Delta G_f^{\ddagger} - \alpha zF\phi, \tag{34.29}$$

mientras que la energía de Gibbs de activación para la reacción catódica es

$$\Delta G_-^{\ddagger} = \Delta G_r^{\ddagger} + (1 - \alpha)zF\phi. \tag{34.30}$$

Las densidades de corriente anódica y catódica están dadas por

$$i_+ = zFk_f c_{\text{red}}, \qquad i_- = -zFk_r c_{\text{ox}}, \tag{34.31}$$

en la que k_f y k_r son las constantes de velocidad por unidad de área para las reacciones directa (anódica) e inversa (catódica); c_{red} es la concentración de las especies reducidas, y c_{ox} es la concentración de las especies oxidadas. En este caso, c_{red} es la concentración del ion metálico en el metal, que es constante. c_{ox} es la concentración del ion metálico en la solución acuosa.

Como, por la ecuación (33.44),

$$k_f = \left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right)e^{-\Delta G_+^{\ddagger}/RT} \qquad \text{y} \qquad k_r = \left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right)e^{-\Delta G_-^{\ddagger}/RT}, \tag{34.32}$$

podemos utilizar estos valores de k_f y k_r en las expresiones para las densidades de corriente y, al mismo tiempo, usar las ecuaciones (34.29) y (34.30) para los valores de ΔG_+ y ΔG_-; esto da

$$i_+ = zFc_{\text{red}}\left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right)e^{-(\Delta G_f^{\ddagger} - \alpha zF\phi)/RT} \tag{34.33}$$

$$i_- = -zFc_{\text{ox}}\left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right)e^{-[\Delta G_r^{\ddagger} + (1-\alpha)zF\phi]/RT}. \tag{34.34}$$

Estas ecuaciones pueden abreviarse a

$$i_+ = k_+ c_{\text{red}} e^{\alpha zF\phi/RT} \qquad \text{y} \qquad i_- = -k_- c_{\text{ox}} e^{-(1-\alpha)zF\phi/RT}, \tag{34.35}$$

donde k_+ y k_- son las partes de las constantes de velocidad que no dependen del potencial ϕ; esto es,

$$k_+ = zF\left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right)e^{-\Delta G_f^{\ddagger}/RT} \qquad \text{y} \qquad k_- = zF\left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right)e^{-\Delta G_r^{\ddagger}/RT}. \tag{34.36}$$

La densidad de corriente neta está dada por:

$$i = i_+ + i_-,$$

$$i = k_+ c_{\text{red}} e^{\alpha zF\phi/RT} - k_- c_{\text{ox}} e^{-(1-\alpha)zF\phi/RT}. \tag{34.37}$$

La velocidad de disolución es, por tanto, igual a la diferencia de las velocidades de las reacciones directa e inversa como en la cinética ordinaria. Cuando la reacción electroquímica está en equilibrio, $i = 0$, y

$$(i_+)_0 = -(i_-)_0 = i_0, \tag{34.38}$$

donde $(i_+)_0$ y $(i_-)_0$ son las velocidades (iguales) de las reacciones anódica y catódica en equilibrio. Ambas son iguales a i_0, la *corriente de intercambio* para la reacción electroquímica.

Obsérvese que

$$i_0 = k_+(c_{red})_0 e^{\alpha zF\phi_0/RT} = k_-(c_{ox})_0 e^{-(1-\alpha)zF\phi_0/RT}, \tag{34.39}$$

donde $(c_{red})_0$ y $(c_{ox})_0$ son los valores de equilibrio de las concentraciones y ϕ_0 es el valor de equilibrio del potencial. Si dividimos cada término de la ecuación (34.37) entre i_0, obtenemos

$$\frac{i}{i_0} = \frac{c_{red}}{(c_{red})_0} e^{\alpha zF(\phi-\phi_0)/RT} - \frac{c_{ox}}{(c_{ox})_0} e^{-(1-\alpha)zF(\phi-\phi_0)/RT}, \tag{34.40}$$

en la que se han usado los valores de i_0 de la ecuación (34.39) para eliminar las constantes de velocidad individuales, k_+ y k_-, del lado derecho. Como $\phi - \phi_0 = \eta$, por la definición de la ecuación (34.25), la densidad de corriente puede escribirse en función del sobrepotencial y de la corriente de intercambio:

$$i = i_0\left[\frac{c_{red}}{(c_{red})_0} e^{\alpha zF\eta/RT} - \frac{c_{ox}}{(c_{ox})_0} e^{-(1-\alpha)zF\eta/RT}\right]. \tag{34.41}$$

Esta ecuación es un ejemplo típico de una ecuación de velocidad para una reacción electroquímica en un electrodo.

En el caso particular de la disolución de un metal, la concentración del ion metálico en el metal es una constante; por tanto, en todas las situaciones $c_{red} = (c_{red})_0$. Si, además, la solución está bien agitada, el paso de corriente no afecta la concentración del ion metálico justo afuera de la doble capa; por tanto, $c_{ox} = (c_{ox})_0$. La ecuación se convierte en

$$i = i_0[e^{\alpha zF\eta/RT} - e^{-(1-\alpha)zF\eta/RT}]. \tag{34.42}$$

Siempre podemos escribir la ecuación (34.42) en la forma:

$$i = 2i_0 e^{(\alpha-1/2)zF\eta/RT} \operatorname{senh}\left(\frac{zF\eta}{2RT}\right). \tag{34.43}$$

Para muchas reacciones $\alpha = \frac{1}{2}$, y para muchas otras α es notablemente próxima a $\frac{1}{2}$. Cuando $\alpha = \frac{1}{2}$, tenemos la forma simétrica simple

$$i = 2i_0 \operatorname{senh}\left(\frac{zF\eta}{2RT}\right). \tag{34.44}$$

Estas curvas se muestran en la figura 34.7 para $z = 1$ y para varios valores de i_0. Se observa que si i_0 es pequeña, se requiere un valor grande η incluso para producir una corriente pequeña. Esta ecuación es correcta para la reacción $Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$; $\alpha = 0{,}5$, $i_0 = 1{,}5$ mA/cm^2 a $[Cd^{2+}] = 0{,}01$ mol/l.

Por otro lado, para $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$, $\alpha = 0{,}74$ e $i_0 = 4{,}5$ A/cm^2 a $[Ag^+] = 0{,}1$ mol/l. En consecuencia, la ecuación (34.43) es la apropiada para la plata.

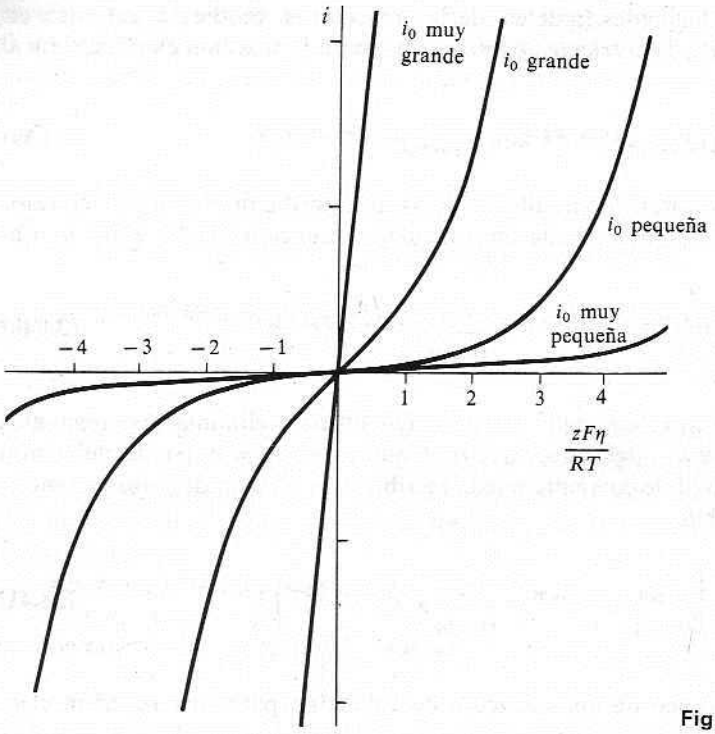


Fig. 34.7 *i_0 versus $zF\eta/RT$.*

*34.9.1 La ecuación de Tafel

Cuando el sobrevoltaje es grande (sea positivo o negativo), esto es, cuando $|\eta| > \sim 75$ mV, entonces puede despreciarse un término en la ecuación de velocidad al compararlo con los otros. Por tanto, la ecuación (34.42) se convierte en

$$i = i_a = i_0 e^{\alpha zF\eta/RT}, \qquad (\eta > \sim 75 \text{ mV}) \tag{34.45}$$

o bien

$$-i = -i_c = i_0 e^{-(1-\alpha)zF\eta/RT}, \qquad (\eta < \sim -75 \text{ mV}). \tag{34.46}$$

Si tomamos el logaritmo de ambos lados de estas ecuaciones, obtenemos una ecuación de la forma

$$|\eta| = -b \log_{10} i_0 + b \log_{10} |i| \tag{34.47}$$

Esta es la ecuación de Tafel. En el lado anódico, $b = 2{,}303\ RT/\alpha zF$, mientras que en el lado catódico, $b = 2{,}303\ RT/(1-\alpha)zF$. Por tanto, a partir de una gráfica de Tafel, una gráfica de $|\eta|$ en función de $\log_{10}|i|$, obtenemos los dos parámetros importantes, α e i_0. La α se obtiene a partir de la pendiente y la i_0 a partir de la intersección con el eje horizontal (Fig. 34.8).

34.9.2 El electrodo de hidrógeno

El electrodo de hidrógeno es un ejemplo simple de una reacción de electrodo que comprende un mecanismo de dos etapas. Escribimos las ecuaciones para la oxidación anódica

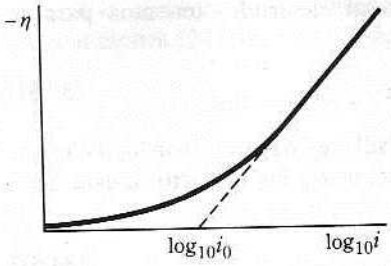


Fig. 34.8 Gráfica de Tafel para el sobrevoltaje catódico.

del H_2, pero mantenemos las expresiones para las reacciones directa e inversa, de manera que las ecuaciones también describen la reducción catódica del ion H^+ a H_2. De los varios mecanismos posibles, sólo escogemos como ejemplo el más obvio. Consta de dos reacciones elementales,

(1) $$H_2(aq) + 2V = 2H(ad)$$

(2) $$H(ad) = H^+ + V + e^-,$$

en las que V es un sitio vacío en la superficie.

Aunque la primera reacción no pasa carga eléctrica directamente a través de la interfaz, cada vez que se produce la segunda reacción deben pasar dos electrones a través de la interfaz. En consecuencia, podemos escribir la velocidad de reacción (1) en función de una densidad de corriente equivalente, i_1

$$i_1 = 2Fk_1 c_{H_2} c_V^2 - 2Fk_{-1} c_H^2. \tag{34.48}$$

En el equilibrio, $i_1 = 0$, y la corriente de intercambio está dada por

$$i = 2Fk_1 (c_{H_2})_0 (c_V)_0^2 = 2Fk_{-1} (c_H)_0^2.$$

Usando estas ecuaciones para eliminar las constantes de velocidad en la ecuación (34.48) y escribiendo $c_H = \theta c_s$ y $c_V = (1 - \theta)c_s$ (donde θ es la fracción de sitios de la superficie ocupados por átomos de hidrógeno, y c_s es el número total de sitios de la superficie por unidad de área), podemos reducir la ecuación (34.48) a la forma

$$i_1 = i_{10}\left[\frac{c_{H_2}}{(c_{H_2})_0}\left(\frac{1-\theta}{1-\theta_0}\right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^2\right], \tag{34.49}$$

donde θ_0 y $(c_{H_2})_0$ son los valores de equilibrio ($i_1 = 0$) de θ y c_{H_2}.

Usando la ecuación (34.41) como guía, podemos escribir la velocidad de la segunda reacción como

$$i_2 = i_{20}\left[\frac{c_H}{(c_H)_0} e^{\alpha F\eta/RT} - \frac{c_{H^+}}{(c_{H^+})_0}\frac{c_V}{(c_V)_0} e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}\right].$$

Suponemos que la solución se agita suficientemente bien como para que la concentración de iones H^+ cerca del electrodo se mantenga en su valor de equilibrio, esto es, $c_{H^+}/(c_{H^+})_0 = 1$; entonces, cuando introducimos el valor del recubrimiento de la superficie, esta ecuación se convierte en

$$i_2 = i_{20}\left[\frac{\theta}{\theta_0} e^{\alpha F\eta/RT} - \frac{1-\theta}{1-\theta_0} e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}\right]. \tag{34.50}$$

Como sólo la segunda reacción pasa carga eléctrica al electrodo, tenemos para la corriente, i,

$$i = i_2. \tag{34.51}$$

Cuando el electrodo alcanza un estado estacionario, los valores de η e i son constantes; la condición de estado estacionario es $dc_H/dt = 0$. En función de las corrientes, esta condición es

$$i_1 = i_2. \tag{34.52}$$

Usando los valores de i_1 e i_2 de las ecuaciones (34.49) y (34.50), y suponiendo que el suministro de hidrógeno o la agitación es tal que $c_{H_2}/(c_{H_2})_0 = 1$, obtenemos

$$i_{10}\left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta_0}\right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^2\right] = i_{20}\left[\frac{\theta}{\theta_0}e^{\alpha F\eta/RT} - \frac{1-\theta}{1-\theta_0}e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}\right].$$

Esta ecuación puede resolverse para θ como una función de η y sustituir el resultado en la ecuación (34.50), para obtener la relación entre i y η. En la práctica, esto significa la solución general de una ecuación cuadrática y el resultado es difícil de manejar. Pueden distinguirse dos casos extremos.

Caso 1. $i_{10} \gg i_{20}$. En este caso, la reacción (1) se encuentra muy cerca del equilibrio, por tanto, podemos hacer

$$\frac{i_1}{i_{10}} \approx 0 = \left(\frac{1-\theta}{1-\theta_0}\right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^2.$$

Esto da $\theta = \theta_0$. Usando este valor en la ecuación (34.50), obtenemos

$$i = i_{20}[e^{\alpha F\eta/RT} - e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}], \tag{34.53}$$

que es la ecuación de velocidad para una reacción simple de transferencia de carga.

Caso 2. $i_{20} \gg i_{10}$. En este caso, la reacción de transferencia de carga está esencialmente en equilibrio y tenemos

$$\frac{i_2}{i_{20}} \approx 0 = \frac{\theta}{\theta_0}e^{\alpha F\eta/RT} - \frac{1-\theta}{1-\theta_0}e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}.$$

Resolviendo para θ, da

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \frac{e^{-F\eta/RT}}{1-\theta_0+\theta_0 e^{-F\eta/RT}}.$$

Usando este valor en la ecuación, $i = i_1$, tenemos

$$i = i_{10}\frac{1-e^{-2F\eta/RT}}{(1-\theta_0+\theta_0 e^{-F\eta/RT})^2}. \tag{34.54}$$

En recubrimientos muy pequeños, $\theta_0 \ll 1$, y la ecuación se convierte en

$$i = i_{10}(1-e^{-2F\eta/RT}). \tag{34.55}$$

En la rama catódica, cuando $\eta < -75$ mV, podemos despreciar el primer término de las ecuaciones (34.53) y (34.55) para obtener

$$-i = i_{20} e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}, \qquad \text{(descarga lenta del ion } H^+\text{)}$$

$$-i = i_{10} e^{-2F\eta/RT}, \qquad \text{(combinación lenta de átomos de H)}$$

Si $\alpha = \frac{1}{2}$, la pendiente de Tafel que corresponde a cada uno de estos casos a 25 °C es

$$b = \frac{2(2{,}303)RT}{F} = 0{,}118 \text{ V}, \qquad \text{(descarga lenta);}$$

$$b = \frac{2{,}303RT}{2F} = 0{,}030 \text{ V}, \qquad \text{(combinación lenta).}$$

Estas pendientes de Tafel son características de los dos casos límite de este mecanismo. Muchos metales, incluyendo Pb, Hg, Ag, Cu, Pt y Pd muestran la pendiente de Tafel de 0,118 V.

34.10 CONSECUENCIAS GENERALES DE LA RELACION CORRIENTE-POTENCIAL

En vez de tratar los mecanismos de las reacciones de electrodos en más detalle, describiremos algunas implicaciones generales de la relación corriente-potencial.

Preguntamos si es posible depositar cinc sobre un electrodo de platino. Considérese una solución que contiene HCl y $ZnCl_2$, en la que $a_{H^+} = 1$ y $a_{Zn^{2+}} = 1$. Supongamos que electrolizamos esta solución utilizando un cátodo de platino. Tan pronto como empieza la producción de hidrógeno en el cátodo, se comporta como un electrodo de hidrógeno. Como la presión de H_2 en la vecindad es muy próxima a 1 atm y $a_{H^+} = 1$, el potencial del electrodo en la escala convencional es cero si no fluye corriente, y ligeramente menor que cero si hay corriente. La dependencia del potencial del electrodo como una función de la densidad de corriente se muestra en la figura 34.9(a). Como el sobrevoltaje del hidrógeno sobre el platino es muy pequeño, el potencial disminuye muy lentamente a medida que aumenta la densidad de corriente. Si el cinc ha de depositarse sobre el electrodo, el potencial debe ser más negativo que el valor del potencial reversible del Zn^{2+}, el par Zn, que en esta situación es $-0{,}763$ V. Por la figura se ve claramente que se requerirá una densidad de corriente muy grande (~ 400 A/cm^2) para llevar el potencial a un valor inferior a $-0{,}763$ V y permitir así la deposición del cinc. La densidad de corriente requerida es tan grande que, en la práctica, el cinc no puede depositarse sobre una superficie de platino.

La electrólisis de esta solución tiene lugar de manera muy diferente si se utiliza un cátodo de plomo. El sobrepotencial del hidrógeno sobre el plomo es mucho mayor que sobre el platino en cada densidad de corriente. La relación corriente-potencial para el sistema con el electrodo de plomo se muestra esquemáticamente en la figura 34.9(b). Sólo se requiere una pequeña densidad de corriente ($\sim 0{,}4$ μA/cm^2) para llevar el potencial a un valor bajo suficiente como para que el cinc se deposite. Una vez alcanzado este valor, el potencial no disminuye mucho con el aumento de la densidad de corriente, ya que el sobrevoltaje para la deposición del cinc sobre una superficie de plomo (o cinc) es muy pequeño. (Después de que se ha cubierto el plomo con cinc, el electrodo es, por supuesto, un electrodo de cinc. El sobrevoltaje del hidrógeno sobre el cinc es también bastante grande, de manera que la forma de la curva es esencialmente la misma que para el plomo.) La

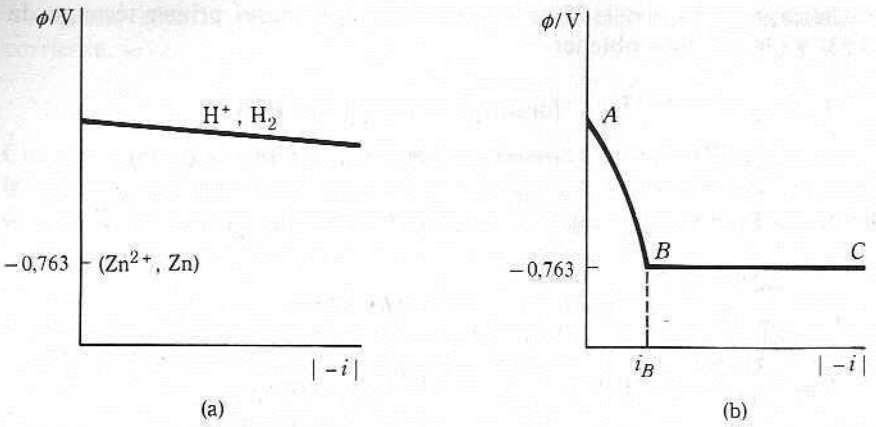


Fig. 34.9 Curvas de corriente-potencial para la deposición de cinc en (a) un electrodo de platino y (b) un electrodo de plomo.

figura 34.9(b) puede interpretarse como sigue: en la región de A a B, toda la corriente se utiliza en la evolución del hidrógeno. En B, comienza la deposición del cinc. En cualquier punto después de B, tiene lugar la evolución del hidrógeno y la deposición del metal. La velocidad de evolución del hidrógeno es i_B, y esta velocidad permanece casi constante en la región de B a C, ya que el potencial es efectivamente constante en este intervalo. La velocidad de deposición del metal, i_M, es, por tanto,

$$i_M = i - i_B \tag{34.56}$$

y aumenta conforme i aumenta. La fracción de corriente utilizada en la deposición del metal es $i_M/i = 1 - i_B/i$. El cociente i_M/i es la eficiencia de corriente para la deposición del metal. Como i_B es muy pequeño, la eficiencia de corriente está cerca de la unidad para valores altos de i. En la figura 34.10, se ilustra la situación de manera más realista utilizando una escala logarítmica para la corriente.

Un metal muy activo como el sodio sólo puede depositarse a partir de soluciones acuosas en circunstancias especiales. El potencial reversible para la reducción del Na^+ es $-2{,}714$ V. Aun con un electrodo de plomo se requeriría una enorme densidad de corriente para llevar al cátodo por debajo de este potencial; la eficiencia de corriente para la deposición del sodio sería extremadamente pequeña. El sodio puede depositarse en mercurio, que tiene un alto sobrepotencial de hidrógeno, si se utiliza una solución altamente alcalina. Se requieren densidades de corrientes altas y la eficiencia de corriente es muy baja. En este proceso influyen tres factores.

1. La solución alcalina, que lleva el potencial al que se deposita el hidrógeno cerca del potencial para la deposición del sodio.
2. El alto sobrevoltaje del hidrógeno sobre el mercurio.
3. El hecho de que el sodio metálico se disolverá en el mercurio; esto lleva al potencial de deposición del sodio cerca del valor para el hidrógeno y también mantiene al sodio que se ha depositado a partir de su reacción con agua.

Es importante mencionar que no sería posible cargar la batería de almacenamiento de plomo si no hubiera un alto sobrevoltaje de hidrógeno sobre la placa negativa, que permite que tenga lugar la reacción

$$PbSO_4 + 2e^- \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$$

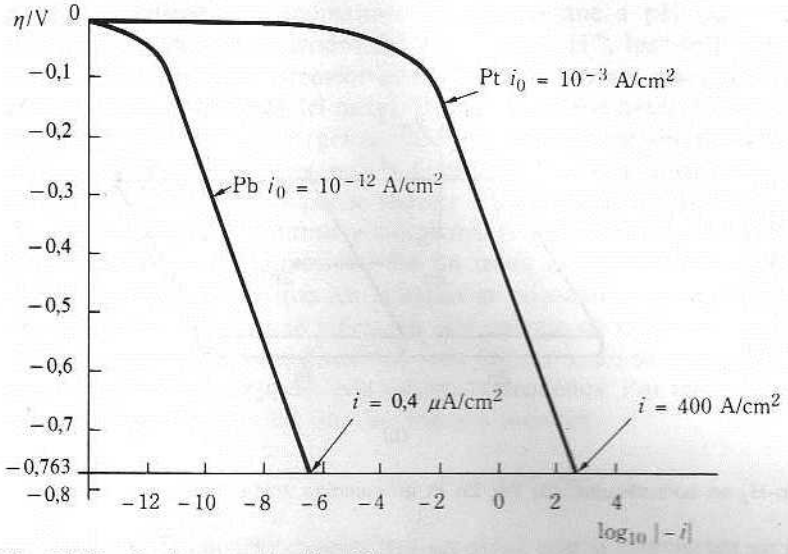


Fig. 34.10 Corriente en función del potencial para la deposición de cinc en platino y plomo.

con una eficiencia alta. Se requiere un sobrevoltaje de oxígeno alto sobre la placa positiva, PbO_2, para que la reacción

$$PbSO_4 + 2H_2O \longrightarrow PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$$

tenga lugar con una eficiencia alta. Si estos sobrevoltajes no fueran grandes, no sería posible polarizar las placas a los potenciales requeridos para que ocurran las reacciones de carga, y el paso de la corriente de carga sólo descompondría el agua en hidrógeno y oxígeno.

Las reacciones de corrosión son otro grupo de reacciones que dependen decisivamente de la presencia o ausencia de un sobrevoltaje significativo de hidrógeno en la superficie.

*34.11 CORROSION

34.11.1 Corrosión de metales en ácidos

Para analizar la corrosión de metales en solución ácida, consideramos la celda mostrada en figura 34.11(a). Esta consiste en un electrodo de cinc y un electrodo de hidrógeno sumergidos en una solución de $ZnSO_4$ que contiene ácido sulfúrico suficiente como para evitar la precipitación del $Zn(OH)_2$. Si se hace un cortocircuito a la celda, tiene lugar la reacción

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2.$$

El cinc se disuelve y se libera hidrógeno en el electrodo de platino. Ahora suponemos que en lugar de construir la celda, unimos simplemente un trozo de platino al cinc y los sumergimos en la solución, como en la figura 34.11(b). El resultado es el mismo: el cinc se disuelve y se libera hidrógeno en el platino. La corriente anódica del cinc se equilibra por la corriente catódica del platino

$$I_a(Zn) + I_c(Pt) = 0.$$

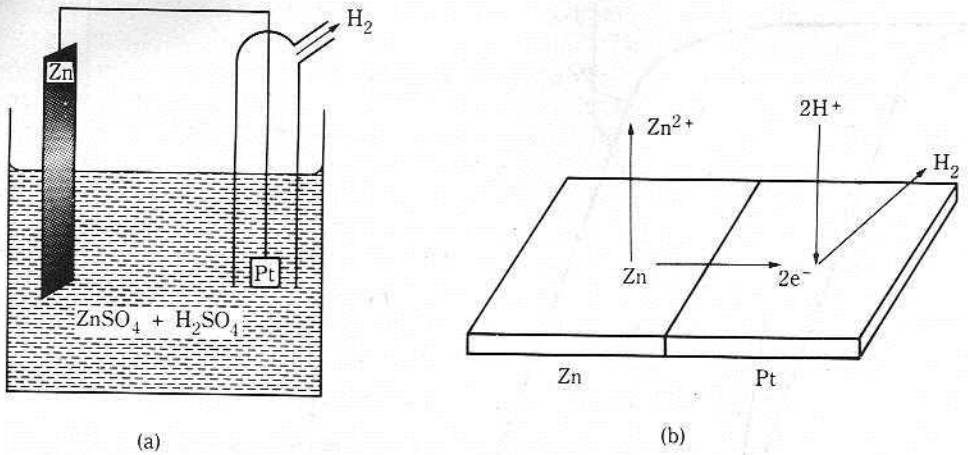


Fig. 34.11 (a) Celda de Zn-H_2 en cortocircuito. (b) Par Zn-Pt en solución ácida.

o bien

$$i_a(\text{Zn})A_{\text{Zn}} + i_c(\text{Pt})A_{\text{Pt}} = 0.$$

Si hacemos las áreas del cinc y del platino iguales, $A_{\text{Zn}} = A_{\text{Pt}}$, las densidades de corriente se equilibran.

$$i_a(\text{Zn}) + i_c(\text{Pt}) = 0.$$

Esta necesidad se muestra gráficamente en la figura 34.12, que presenta las curvas de i en función de η para la reacción de disolución del cinc y para la reacción de evolución del hidrógeno. En el potencial ϕ_M, las densidades de corriente suman cero. En este punto, $i_a = i_{corr}$, la densidad de corriente de corrosión. El potencial de la combinación Zn-Pt es un potencial *mixto*, ϕ_M. Como ϕ_M está determinado por las áreas relativas y la cinética de los dos procesos de electrodo, es muy sensible al carácter de la superficie y no tiene

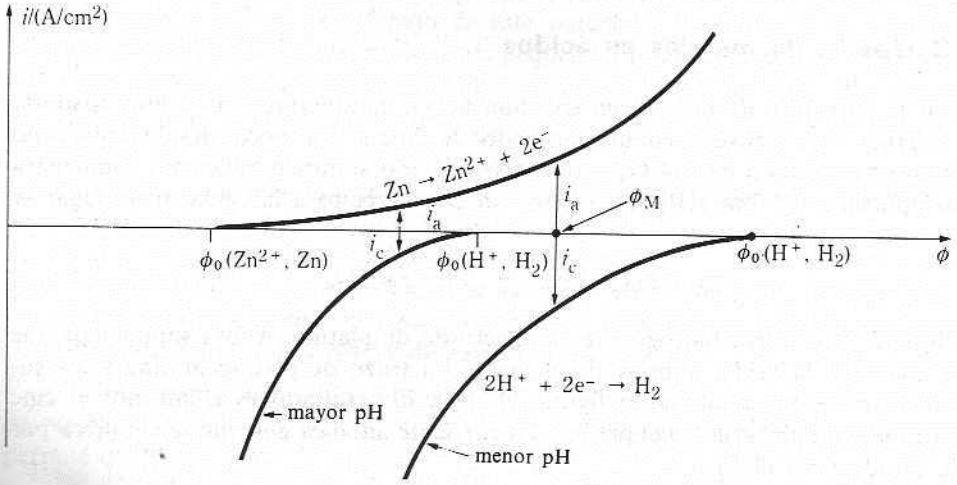


Fig. 34.12 Corriente de corrosión para cinc en solución ácida.

ningún significado termodinámico. Obsérvese que a pH elevados, como los potenciales de equilibrio de los electrodos del Zn^{2+}, Zn y H^+, los electrodos del H_2 están más próximos, la corriente de corrosión es menor. Esto sugiere que podemos controlar la corrosión controlando el potencial del metal. De hecho, esto se hace, en ciertas situaciones industriales. Si, desde una fuente energética externa, se imprime un potencial al metal que es más negativo que ϕ_M, entonces, por la figura 34.12, i_a se reducirá e i_c aumentará. Un potencial suficientemente negativo puede reducir a la corriente de corrosión a un valor despreciable.

Si extraemos el platino y simplemente sumergimos un trozo de cinc en ácido, ¿cuál es el mecanismo de corrosión? En un trozo cualquiera sólo de cinc metálico existen algunas regiones en las que los cristales se encuentran sometidos a esfuerzos mayores que en otras. Este esfuerzo se refleja en una energía de Gibbs promedio mayor de los átomos de cinc. Estos átomos se disuelven para formar iones de cinc en solución con más facilidad que los átomos de regiones con esfuerzos pequeños. Por tanto, en cualquier trozo de metal anódico hay áreas en las que la reacción anódica

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

se lleva a cabo con más rapidez que en otras, que se convierten en áreas *catódicas*. La reacción de evolución del H_2 tiene lugar en las áreas catódicas. Como la superficie del cinc tiene una i_0 mucho más baja para la evolución del hidrógeno que la superficie de platino, la velocidad de corrosión del cinc puro es mucho menor que la velocidad de corrosión cuando está en contacto con una superficie como el platino, que tiene un sobrevoltaje de hidrógeno pequeño.

34.11.2 Corrosión por oxígeno

La corrosión por oxígeno requiere la reacción,

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O, \quad \phi^\circ = 1{,}23\ V \quad \text{(en solución ácida);}$$
$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-, \quad \phi^\circ = 0{,}401\ V \quad \text{(en solución básica),}$$

en las áreas catódicas del metal. Las curvas de i en función de η para la corrosión por oxígeno en solución ácida se muestran esquemáticamente en la figura 34.13 para varios metales distintos. La figura muestra que la corriente de corrosión para el cinc es mayor que para el hierro, que es mayor que para el cobre. Si la figura 34.13 se hubiera dibujado a escala, las diferencias en la corriente de corrosión serían aún mayores que las mostradas en la figura. A sobrepotenciales grandes, la corriente catódica está limitada por la velocidad de suministro de oxígeno a la superficie. Esto se indica por la meseta en la curva de polarización del oxígeno en la figura 34.13. La corriente límite es proporcional a la concentración de oxígeno en la solución.

Una diferencia en la concentración de oxígeno es suficiente para iniciar una corriente de corrosión. Considérese un trozo de hierro parcialmente sumergido en una solución acuosa de sal (véase Fig. 34.14). Cerca de la interfaz con el aire hay abundante oxígeno; esto hace el área más positiva que las porciones sumergidas a mayor profundidad. Los electrones fluyen en el metal de la región sumergida a más profundidad a la región cercana a la superficie. Esto libera iones Fe^{2+} en la solución. Por tanto, las regiones más profundas se corroen por la reacción $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$, mientras que el oxígeno se reduce a OH^- cerca de la línea del agua. El pH aumenta a medida que se lleva a cabo el proceso.

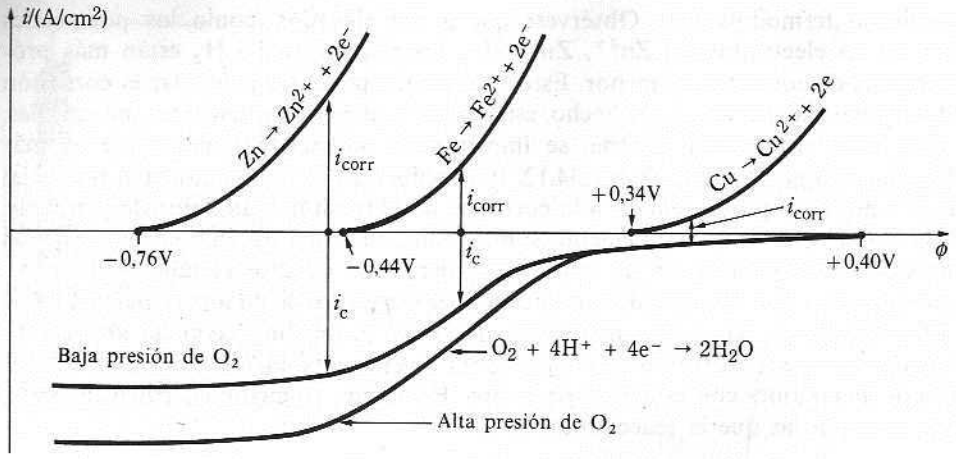


Fig. 34.13 Corrosión por oxígeno en solución ácida.

Cuando los iones Fe^{2+} y OH^- se difunden uno hacia el otro, se precipita $Fe(OH)_2$ en una posición intermedia. Esto se denomina «corrosión defectuosa por oxígeno»; la corrosión tiene lugar donde no hay oxígeno. Esto da como resultado efectos poco comunes como la corrosión bajo la cabeza de un tornillo, por ejemplo. El metal se disuelve bajo la cabeza del tornillo, donde está protegido del oxígeno. La corrosión en los metales bajo una partícula de polvo o un recubrimiento imperfecto de pintura o metal protector, debido a este efecto de aireación diferencial.

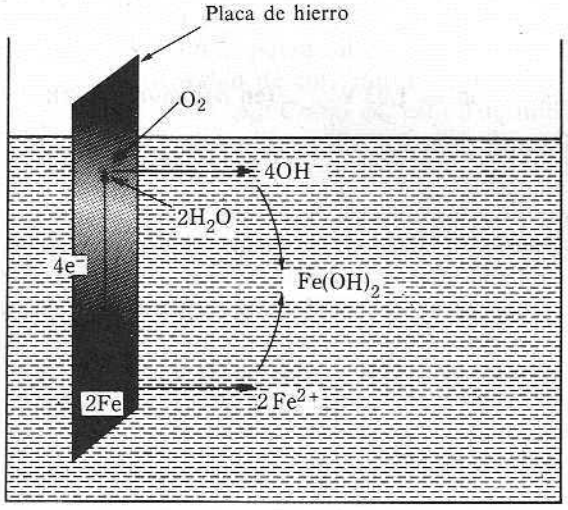


Fig. 34.14 Aireación diferencial.

34.11.3 Corrosión por contacto metálico; inhibición de la corrosión

El contacto entre metales diferentes suele dar lugar a corrosión. Por ejemplo, si una pieza de hierro en contacto con una pieza de cobre se sumerge en una solución conductora que no contiene cantidades apreciables de Fe^{2+} ni de Cu^{2+}, el potencial del hierro será

negativo (anódico) respecto al del cobre; los electrones producidos por la oxidación del hierro

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-,$$

pasan al cobre, donde son consumidos por la producción de hidrógeno o por la reducción del oxígeno. El resultado es una rápida corrosión del metal menos noble, el hierro. Pero, si los dos metales no están conectados, sólo se corroe el metal más activo. Esta es la base de la corrosión de protección utilizando un ánodo protector fungible. Una barra de cinc o magnesio se conecta eléctricamente al acero que ha de protegerse. En los calentadores de agua domésticos, por ejemplo, se acopla una barra de magnesio al interior del recipiente de acero. La barra de magnesio se corroe, pero el tanque de acero está protegido. Similarmente, a los costados de los barcos de acero se cuelgan barras de cinc para disminuir el ataque del agua salada. En algunos casos, el metal a proteger se conecta a una fuente energética externa; se imprime un potencial suficientemente catódico para reducir la corriente de corrosión a cero.

La corrosión también puede reducirse utilizando recubrimientos de varios tipos. Para que el recubrimiento sea efectivo, debe ser lo más impermeable posible o ser capaz de sellarse a sí mismo si se perfora. Si se rompe, el óxido protector sobre aluminio se sella a sí mismo en el aire. Algunos inhibidores anódicos, álcalis y agentes oxidantes inhiben la corrosión ayudando a la formación de un película relativamente adherente de óxido sobre el metal y ayudando a la reparación de roturas en el recubrimiento. Algunos inhibidores catódicos, por otro lado, actúan envenenando la producción de hidrógeno sobre la superficie del cátodo, incrementando por tanto el sobrevoltaje del hidrógeno y reduciendo la corriente de corrosión. Otros inhibidores catódicos, Cu^{2+}, por ejemplo, bloquean el acceso de oxígeno a la superficie catódica simplemente produciendo una película sobre la superficie cortando así la corriente de corrosión.

34.12 FOTOQUIMICA

El estudio de la fotoquímica engloba todos los fenómenos asociados con la absorción y emisión de radiación por sistemas químicos. Incluye fenómenos que son principalmente espectroscópicos, como la fluorescencia y fosforescencia; reacciones químicas luminiscentes, como las llamas y los destellos de las luciérnagas; y reacciones fotoestimuladas, como las reacciones fotográfica, fotosintética y fotolítica de varios tipos.

La influencia de la luz sobre los sistemas químicos puede ser ligera o profunda. Si los cuantos de luz no son suficientemente energéticos como para producir un efecto profundo como es la disociación de una molécula, la energía puede simplemente degradarse en energía térmica. Este último efecto puede considerarse ligero en el sentido fotoquímico, ya que puede alcanzarse el mismo resultado elevando la temperatura por cualquier medio.

Cualquier efecto de la luz, sea ligero o profundo, sólo puede ser producido por la luz que absorbe el sistema en cuestión. Este hecho, que hoy parece evidente, fue reconocido por primera vez a principios del siglo XIX por Grotthuss y Draper, y se conoce como la ley de Grotthuss y Draper.

34.13 LEY DE STARK-EINSTEIN DE LA EQUIVALENCIA FOTOQUIMICA

La ley de Stark-Einstein de la equivalencia fotoquímica es, en cierto sentido, tan sólo un enunciado mecánico cuántico de la ley de Grotthuss-Draper. La ley de Stark-Einstein (1905) es otro ejemplo de rompimiento con la mecánica clásica. Establece que cada molé-

cula que toma parte en la reacción fotoquímica absorbe un cuanto de la luz que induce la reacción; esto es, una molécula absorbe todo el cuanto; la energía del haz de luz no se distribuye continuamente sobre un número de moléculas.

Si definimos el acto primario de la reacción fotoquímica como la absorción del cuanto, entonces la eficiencia cuántica para el acto primario es, por la ley de Stark-Einstein, igual a la unidad. Por cada cuanto absorbido, se produce un hecho primario. Para cualquier sustancia X que toma parte en una reacción fotoquímica, la eficiencia cuántica o rendimiento cuántico para la formación (o descomposición) de X es ϕ_X y está definida por

$$\phi_X = \frac{\text{número de moléculas de X formadas (o descompuestas)}}{\text{número de cuantos absorbidos}}. \qquad (34.57)$$

O, más propiamente, si medimos la velocidad de formación de X en moléculas por segundo, dN_X/dt, entonces el rendimiento cuántico es

$$\phi_X = \frac{dN_X/dt}{\text{número de cuantos absorbidos/segundo}}.$$

El número de cuantos absorbidos por segundo es la intensidad absorbida, de manera que

$$\phi_X = \frac{dN_X/dt}{I_a}. \qquad (34.58)$$

Para determinar el rendimiento cuántico de la reacción es necesario medir la velocidad de reacción y la cantidad de radiación absorbida. La velocidad de la reacción se mide de cualquier forma apropiada. La figura 34.15 muestra una disposición típica para medir la intensidad absorbida. El sistema reactivo se confina en una celda. La intensidad del haz transmitido se mide con la celda de reacción vacía y con la celda llena con la mezcla de reacción. El detector puede ser una termopila, que es un conjunto de uniones de metales distintos cubierto con una hoja de metal ennegrecida. Toda la radiación se absorbe en el metal ennegrecido y la energía de la radiación se convierte en un aumento de temperatura; el aumento de temperatura se traduce por la termopila en una diferencia de potencial. El aparato debe estar calibrado con una fuente de luz estándar. Tiene la ventaja de ser utilizable para luz de cualquier frecuencia. Las celdas fotoeléctricas son detectores convenientes pero, como la respuesta varía con la frecuencia, deben calibrarse para cada frecuencia.

Como detector puede utilizarse un actinómetro químico. El actinómetro químico utiliza una reacción química cuyo comportamiento fotoquímico ha sido investigado con precisión. Por ejemplo, el compuesto, $K_3Fe(C_2O_4)_3$, disuelto en una solución de ácido sul-

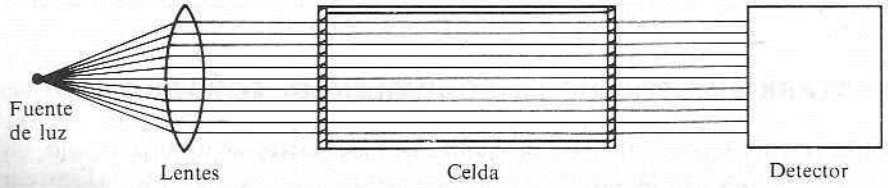


Fig. 34.15 Diagramas esquemáticos de aparatos para medir la intensidad de la luz.

fúrico, se descompone al irradiarlo; el $C_2O_4^{2-}$ se oxida a CO_2 y Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+}. Para longitudes de onda entre 509 nm y 254 nm el rendimiento cuántico para la producción de Fe^{2+} se conoce como una función de la longitud de onda, que varía entre 0,86 y 1,25. El Fe^{2+} puede determinarse con gran exactitud añadiendo 1,10-fenantrolina, que forma un complejo con el Fe^{2+}. La absorbancia del complejo se mide colorimétricamente. Se realizan dos mediciones, una con la celda vacía y otra con la mezcla de reacción en la celda. La primera proporciona la intensidad incidente, I_0; la segunda, la intensidad transmitida, I. La diferencia, $I_0 - I = I_a$, es la intensidad absorbida.

*34.14 PROCESOS FOTOFISICOS; FLUORESCENCIA Y FOSFORESCENCIA

Gran parte de lo que se conoce como fotoquímica trata en realidad de los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia en sistemas que no experimentan ningún cambio químico. Describiremos primero los fenómenos fotofísicos y después analizaremos los procesos fotoquímicos. Como todos los electrones están pareados en el estado fundamental de la mayoría de las moléculas, el resultado de la absorción de un cuanto de radiación es el no pareamiento de dos electrones y producir un estado electrónico excitado que es un singulete o un triplete. Los niveles de energía de la molécula se dividen entonces, de forma muy parecida a los niveles de los átomos los alcalinotérreos, en un sistema de niveles singuletes y en un sistema de niveles tripletes. Hay que recordar que al menos algunos de estos estados excitados son estados de enlace que tendrán asociados niveles vibracionales y rotacionales. Una disposición típica de los niveles moleculares se muestra esquemáticamente en el diagrama de Jablonski (véase Fig. 34.16). El eje vertical mide la energía de sistema; el eje horizontal tan sólo distribuye la figura por motivos de claridad.

Los niveles electrónicos singulete y triplete están etiquetados con S y T, respectivamente. Los subíndices indican el orden de aumento de la energía; el índice superior v indica que una molécula tiene un exceso de energía vibracional; la ausencia de un índice superior indica que la energía vibracional de la molécula está en equilibrio térmico; un índice superior cero indica que una molécula está en el estado vibracional más bajo. Por claridad, los niveles vibracionales y rotacionales se muestran con el mismo espaciamiento.

Si el sistema se encuentra inicialmente en el estado fundamental, S_0, los únicos cuantos que puede absorber son aquellos que la llevan a algún nivel superior de otro estado singulete, S_1 o S_2 en el diagrama. (Las transiciones radiativas están indicadas por las líneas continuas, las transiciones no radiativas, por líneas onduladas). Debido a la condición de Franck-Condon, la molécula tendrá más probabilidades de encontrarse en un estado vibracional excitado como $S^v{}_1$ o S^v_2. Supongamos que la molécula se encuentra en el estado S^v_2 y examinemos las diversas posibilidades.

El equilibrio térmico de la energía vibracional en el nivel electrónico S_2 se produce rápidamente; esto se representa por la flecha ondulada que termina en S_2. La transición no radiativa de S_2 a $S_1^{v'}$ también es rápida; esto se representa por la flecha ondulada horizontal y se conoce como conversión interna (*CI*). Obsérvese que la energía no cambia en este proceso, mientras que el equilibrio de la energía vibracional ocasiona una pérdida de energía y requiere, por tanto, una o más colisiones para eliminar la energía de exceso. Desde el nivel $S_1^{v'}$ se produce otra vez un rápido equilibrio de la energía vibracional por medio de colisiones. En la práctica, esto significa que después de equilibrado el sistema tendrá más probabilidades de encontrarse en el nivel vibracional fundamental de S_1, ya que el espaciamiento entre los niveles vibracionales es suficientemente grande como para que sólo unas pocas moléculas ocupen los estados de mayor energía.

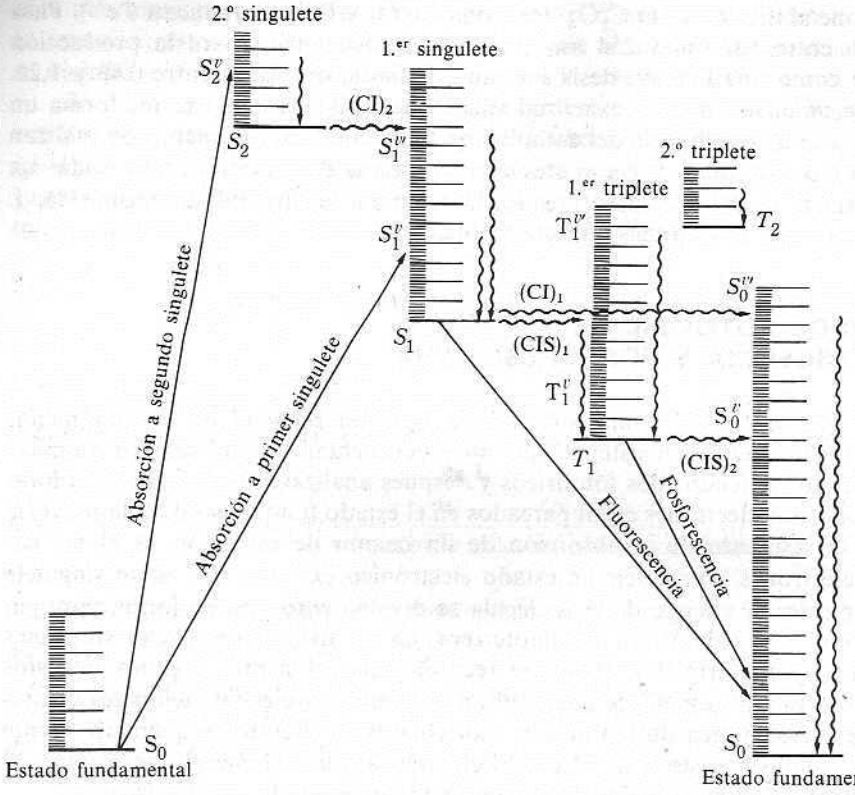


Fig. 34.16 Estados excitados y transiciones fotofísicas entre estos estados en una molécula orgánica típica. Las transiciones radiativas entre estados están dadas por las líneas continuas, las transiciones sin radiación por las onduladas; CI = conversión interna, CIS = cruzamiento intersistema. Las líneas onduladas verticales son procesos de relajación vibracional. Los niveles vibracionales y rotacionales se muestran con un espaciamiento casi igual por conveniencia de presentación. (Con permiso de J. G. Calvert y James N. Pitts, Jr. *Photochemistry*. John Wiley, Nueva York, 1966.)

Cuando el sistema ha alcanzado el nivel más bajo de S_1, tiene tres caminos por los cuales regresar al estado fundamental S_0.

Trayectoria 1: Transición radiativa con emisión de un cuanto de radiación fluorescente, $h\nu'$. La radiación fluorescente tiene una frecuencia menor que la de la luz absorbida que llevó el sistema de S_0 a S_2^v. Como las reglas de selección permiten la transición, $S_1 \rightarrow S_0$, ésta es muy rápida. Al drenar el nivel excitado muy rápido, cesa casi inmediatamente después de extinguirse la radiación de excitación, que suministra población al estado superior.

Trayectoria 2: Cruzamiento no radiativo a T_1^v seguido de equilibrio vibracional rápido a T_1. Esto va seguido de una transición radiativa $T_1 \rightarrow S_0$. La radiación emitida se conoce como fosforescencia. El cruzamiento intersistema no radiativo (CIS) es mucho menor que los equilibrios vibracionales, pero compite con la emisión fluorescente en las moléculas que presentan fosforescencia. La transición radiativa $T_1 \rightarrow S_0$ suele ser muy lenta, ya que la transición triplete-singulete está prohibida por el espín por las reglas de selección. En consecuencia, la fosforescencia persiste durante algún tiempo después de haber cesado la radiación de excitación.

Trayectoria 3: Conversión interna no radiativa a $S_0^{v'}$ y termalización rápida de la energía vibracional para llevar al sistema a S_0.

Podemos describir al sistema en iluminación estacionaria escribiendo la ecuación de velocidad para cada proceso.

Proceso	*Reacción*	*Velocidad*	
Excitación	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	I_a	**(34.59)**
Fluorescencia	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$	$A_{10}[S_1]$	**(34.60)**
Extinción de la fluorescencia	$S_1 + M \rightarrow S_0 + M$	$k_q^F[S_1][M]$	**(34.61)**
Conversión interna	$S_1 \rightarrow S_0$	$k_{CI}^S[S_1]$	**(34.62)**
Cruzamiento intersistema	$S_1 \rightarrow T_1$	$k_{CIS}^S[S_1]$	**(34.63)**
Fosforescencia	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$	$A_{TS}[T_1]$	**(34.64)**
Extinción de la fosforescencia	$T_1 + M \rightarrow S_0 + M$	$k_q^P[T_1][M]$	**(34.65)**
Cruzamiento intersistema	$T_1 \rightarrow S_0$	$k_{CIS}^T[T_1]$	**(34.66)**

Las k son las constantes de velocidad para los diferentes procesos; A_{10} y A_{TS} son los coeficientes de Einstein para emisión espontánea. En este mecanismo, M se usa para representar cualquier átomo o molécula que pueda estar presente. Entonces [M], la concentración de M, es proporcional a la concentración total de todas las especies en solución; en la fase gaseosa, [M] es proporcional a la presión total.

La intensidad emitida de fluorescencia, I_{em}^F, está dada por

$$I_{em}^F = A_{10}[S_1]. \tag{34.67}$$

Si el sistema tiene iluminación estacionaria, $[S_1]$ y $[T_1]$ no varían con el tiempo; las condiciones de estado estacionario son

$$\frac{d[S_1]}{dt} = 0 = I_a - A_{10}[S_1] - k_q^F[S_1][M] - k_{CI}^S[S_1] - k_{CIS}^S[S_1] \tag{34.68}$$

y

$$\frac{d[T_1]}{dt} = 0 = k_{CIS}^S[S_1] - A_{TS}[T_1] - k_q^P[T_1][M] - k_{CIS}^T[T_1]. \tag{34.69}$$

Definimos τ_F, la vida media de fluorescencia, y τ_P, la vida media de fosforescencia, por

$$\frac{1}{\tau_F} = A_{10} + k_{CI}^S + k_{CIS}^S + k_q^F[M] \tag{34.70}$$

y

$$\frac{1}{\tau_P} = A_{TS} + k_{CIS}^T + k_q^P[M]. \tag{34.71}$$

estas definiciones reducen las ecuaciones (34.68) y (34.69) a

$$\frac{d[S_1]}{dt} = 0 = I_a - \frac{[S_1]}{\tau_F} \tag{34.72}$$

y

$$\frac{d[T_1]}{dt} = 0 = k_{CIS}^S[S_1] - \frac{[T_1]}{\tau_P}. \tag{34.73}$$

Resolviendo estas dos ecuaciones para $[S_1]$ y $[T_1]$, tenemos

$$[S_1] = \tau_F I_a; \qquad [T_1] = k_{CIS}^S \tau_F \tau_P I_a. \tag{34.74}$$

Utilizando este valor de $[S_1]$ en la expresión (34.67), obtenemos para la intensidad de fluorescencia,

$$I_{em}^F = A_{10}\tau_F I_a, \tag{34.75}$$

y para el rendimiento cuántico,

$$\phi_F = \frac{I_{em}^F}{I_a} = A_{10}\tau_F. \tag{34.76}$$

Si invertimos la ecuación (34.75) y usamos el valor en la ecuación (34.70) para τ_F, encontramos que

$$\frac{1}{I_{em}^F} = \frac{1}{I_a}\left(1 + \frac{k_{CI}^S + k_{CIS}^S}{A_{10}}\right) + \frac{k_q^F[M]}{A_{10}I_a}. \tag{34.77}$$

Una gráfica de $1/I_{em}^F$ en función de [M], llamada gráfica de Stern-Volmer, debe dar una línea recta. A partir del valor medido de I_a y de un valor de A_{10}, podemos obtener la constante de extinción k_q^F. La constante A_{10} puede calcularse a partir de las mediciones del coeficiente de absorción molar de la banda de absorción.

Si suponemos que cada colisión es efectiva en la extinción de la fluorescencia, entonces la velocidad de extinción es el número de colisiones entre las especies excitadas, S_1, y todas las otras especies, M. El número de colisiones está dado por la ecuación (30.23).

$$Z_{12} = \pi\sigma_{12}^2\sqrt{\frac{8\mathbf{k}T}{\pi\mu}}\,\tilde{N}_1\tilde{N}_2. \tag{34.78}$$

Por tanto, esperamos que k_q^F tendrá el valor

$$k_q^F = \pi\sigma_{12}^2\sqrt{\frac{8\mathbf{k}T}{\pi\mu}}, \tag{34.79}$$

donde σ_{12} es el promedio de los dos diámetros moleculares. El factor, $\pi\sigma_{12}^2$, es la sección transversal de colisión. De hecho, los valores de k_q^F calculados con la ecuación (34.79) suelen ser mayores que los experimentales. Si definimos una sección transversal de extinción $\pi\sigma_q^2$, tal que

$$(k_q^F)_m = \pi\sigma_q^2\sqrt{\frac{8\mathbf{k}T}{\pi\mu}}, \tag{34.80}$$

entonces la relación, $(k_q^F)_m/(k_q^F)_{col}$, es igual a la relación de la sección transversal de extinción y la sección transversal de colisión:

$$\frac{(k_q^F)_m}{(k_q^F)_{col}} = \frac{\pi\sigma_q^2}{\pi\sigma_{12}^2}.$$

En la tabla 34.2 se dan algunos valores de la relación $(\pi\sigma_q^2)/(\pi\sigma_{12}^2)$ para la extinción de la fluorescencia del NO_2. Estos valores indican que la efectividad de una molécula en la extinción de la fluorescencia aumenta con el número de modos internos de movimiento. Por ejemplo, si un átomo de helio o argón colisiona con una molécula activada, la energía de exceso puede perderse como energía traslacional del átomo que realiza la colisión. Este proceso no es muy efectivo en la disipación de la energía de activación y, como resultado, las secciones transversales relativas del He y del Ar son bastantes pequeñas. El valor 0,04 puede interpretarse en el sentido de que se requieren $1/0{,}04 = 25$ colisiones para extinguir la excitación. Analizando las diatómicas, encontramos que el H_2 es relativamente inefectivo, mientras que el O_2 y el N_2 son sólo algo más efectivos. Aun cuando estas moléculas tienen un modo vibracional, el cuanto vibracional es tan grande que no es efectivo en la extinción. Las moléculas con espaciamientos pequeños entre los niveles de energía vibracional y rotacional son más efectivas que aquellas con espaciamientos menores. En consecuencia, las moléculas con más modos de movimiento y átomos más pesados son mucho más efectivas. Los átomos más pesados disminuyen los tamaños de los cuantos de energía vibracional y rotacional; de modo similar, las moléculas complejas que presentan modos vibracionales de flexión, que tienen cuantos de energía más bajos. Las moléculas polares, como el agua, son especialmente efectivas.

Obsérvese que si el sistema no exhibe fosforescencia, implica que $k_{CIS}^S = 0$. Entonces, el valor de k_{CI}^S puede determinarse a partir de la ordenada en el origen de la gráfica de Stern-Volmer si se conoce A_{10}.

Si se produce fosforescencia, entonces

$$I_{em}^P = A_{TS}[T_1]. \tag{34.81}$$

Tabla 34.2

Secciones transversales de extinción de la fluorescencia del NO_2 por distintos gases (longitud de onda de excitación = 435,8 nm)

Gas de extinción	$\pi\sigma_q^2/10^{-20}$ m^2	$\pi\sigma_{12}^2/10^{-20}$ m^2	$\dfrac{\pi\sigma_q^2}{\pi\sigma_{12}^2}$
He	1,6	34,2	0,04
Ar	3,8	44,0	0,08
H_2	2,5	38,3	0,06
N_2	5,0	48,7	0,10
O_2	6,0	46,2	0,13
NO	9,7	47,4	0,20
CH_4	7,9	50,2	0,16
N_2O	11,9	50,2	0,24
NO_2	13,5	55,3	0,24
CO_2	13,8	51,5	0,27
SF_6	25,7	72,5	0,35
CF_4	24,5	61,9	0,39
H_2O	28,3	59,3	0,48

De G. H. Myers, D. M. Silver y F. Kaufman, *J. Chem. Phys.* **44**, 718 (1966).

El valor de $[T_1]$ está dado por la ecuación (34.74), de manera que

$$I_{em}^{P} = A_{TS} k_{CIS}^{S} \tau_F \tau_P I_a. \tag{34.82}$$

El rendimiento cuántico para la fosforescencia es

$$\phi_P = \frac{I_{em}^{P}}{I_a} = A_{TS} k_{CIS}^{S} \tau_F \tau_P. \tag{34.83}$$

Utilizando la ecuación (34.76), podemos escribir esto de la forma

$$\phi_P = \phi_F \left(\frac{A_{TS}}{A_{10}}\right) k_{CIS}^{S} \tau_P. \tag{34.84}$$

Invirtiendo esta ecuación y usando el valor para τ_P de la ecuación (34.71), tenemos

$$\frac{1}{\phi_P} = \frac{1}{\phi_F}\left(\frac{A_{10}}{A_{TS}}\right) \frac{\{A_{TS} + k_{CIS}^{T} + k_q^{P}[M]\}}{k_{CIS}^{S}}. \tag{34.85}$$

Si tanto ϕ_F como ϕ_P se han medido como una función de la concentración total, [M], una gráfica de Stern-Volmer de $1/\phi_P$ en función de [M], puede proporcionar la sección transversal de extinción para la fosforescencia y la relación k_{CIS}^{T}/k_{CIS}^{S} si se conocen los coeficientes de Einstein.

*34.15 FOTOLISIS DE FLASH O DE DESTELLOS

En tanto que las mediciones en estado estacionario realizadas con iluminación continua proporcionan relaciones entre las constantes de velocidad, los valores absolutos de las constantes de velocidad pueden obtenerse a partir del estudio de fenómenos transitorios (como el decaimiento de la fluorescencia o de la fosforescencia) que aparecen después de la interrupción de la radiación incidente. La fotólisis de destellos es un método importante para estudiar los fenómenos transitorios en un sistema fotoquímico.

En la figura 34.17 se ilustra el aparato para un experimento de fotólisis de destellos. Los materiales reactivos se irradian con un destello intenso de luz «blanca», que proporciona un continuo de longitudes de onda del infrarrojo al ultravioleta en el vacío. La energía para el destello es la energía almacenada en un capacitor grande ($\sim 10\ \mu F$) cargado

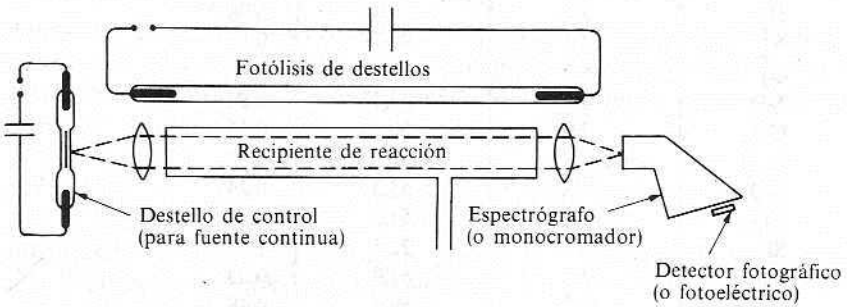


Fig. 34.17 Diagrama esquemático ilustrando el principio de la técnica de fotólisis de destellos. (Con permiso de G. Porter, Flash Photolysis. *Technique of Organic Chemistry,* vol. VIII, parte II; S. L. Friess, E. S. Lewis y A. Weissburger, editores. Interscience, División de John Wiley, Nueva York, 1963.)

hasta unos 10 kV. Cuando el capacitor se descarga a través de un tubo que contiene un gas inerte (como el criptón) a unos 100 mm de presión, se produce una descarga de luz brillante. Esta luz intensa sobre el sistema lleva el material a diversos estados excitados y produce una serie de estados activos intermedios. La duración de la descarga oscila entre 1 y 100 μs. La energía está determinada por la capacidad y el voltaje, $U = \frac{1}{2}CV^2$; el tiempo de destello depende de la resistencia eléctrica, que es proporcional a la longitud del tubo de destellos, la capacitancia y la inductancia del circuito. Son comunes energías del orden de 1000 J por destello.

Después de haber expuesto el sistema al destello, un circuito retardador dispara un destello de baja energía desde el tubo de control de destellos. El haz de luz pasa a través de las especies excitadas producidas por el primer destello y se registra un espectro de absorción en el espectrógrafo. Variando el tiempo de retardo, podemos observar la velocidad de degradación de las diferentes especies. Alternativamente, después de realizar un estudio espectrográfico inicial para determinar la identidad de las especies presentes, podemos escoger una longitud de onda determinada y medir la absorción a esta longitud de onda como una función del tiempo; esto se hace reemplazando el tubo de control de destellos por una fuente continua, como una lámpara de filamento de tungsteno. Cuando colocamos un monocromador en la trayectoria óptica, la radiación transmitida se capta en un tubo fotoeléctrico cuya salida podemos registrar en un osciloscopio. Por este medio podemos seguir la concentración de una especie seleccionada como una función del tiempo.

Podemos interpretar el comportamiento transitorio de S_1 utilizando el mecanismo explicado anteriormente pero modificándolo, haciendo $I_a = 0$ ya que la fuente se ha extinguido. Entonces, en lugar de la condición de estado estacionario [Ec. (34.72)], tenemos

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -\frac{[S_1]}{\tau_F}. \tag{34.86}$$

Esta es la ley de velocidad de primer orden, que al integrarla da

$$[S_1] = [S_1]_0 e^{-t/\tau_F}. \tag{34.87}$$

Usando este resultado en la ecuación (34.67), obtenemos la expresión para el decaimiento con el tiempo de la intensidad de fluorescencia emitida.

$$I^F_{em} = A_{10}[S_1]_0 e^{-t/\tau_F} = (I^F_{em})_0 e^{-t/\tau_F}, \tag{34.88}$$

donde $(I^F_{em})_0$ es la intensidad de fluorescencia emitida en el momento en que la radiación incidente se extingue. La medición de τ_F como una función de la concentración proporciona el valor de k^F_q a partir de la gráfica de $1/\tau_F$ en función de [M], y la suma, $A_{10} + k^S_{CI} + k^S_{CIS}$, a partir de la ordenada en el origen [véase Ec. (34.70)].

Podemos tratar el decaimiento de la fosforescencia de manera similar. En lugar de hacer $d[T_1]/dt = 0$ como en la ecuación (34.73), escribimos

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k^S_{CIS}[S_1] - \frac{[T_1]}{\tau_P}. \tag{34.89}$$

Usando el valor de $[S_1]$ de la ecuación (34.87) y reordenando, tenemos

$$\frac{d[T_1]}{dt} + \frac{[T_1]}{\tau_P} = k^S_{CIS}[S_1]_0 e^{-t/\tau_F}.$$

Como la concentración inicial de S_1 es la concentración del estado estacionario con iluminación, podemos usar la ecuación (34.73) y hacer $k^S_{CIS}[S_1]_0 = [T_1]_0/\tau_P$, de manera que esta ecuación se convierte en

$$\frac{d[T_1]}{dt} + \frac{[T_1]}{\tau_P} = \frac{[T_1]_0 e^{-t/\tau_F}}{\tau_P}. \tag{34.90}$$

Esta ecuación puede integrarse fácilmente si sustituimos para $[T_1]$:

$$[T_1] = F(t)e^{-t/\tau_P}. \tag{34.91}$$

Entonces esto se transforma en

$$\frac{dF}{dt} = \frac{[T_1]_0 e^{-t/\tau}}{\tau_P}, \qquad \text{en la que} \qquad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_F} - \frac{1}{\tau_P}.$$

Esta ecuación se integra directamente a

$$F = [T_1]_0\left(1 + \frac{\tau}{\tau_P} - \frac{\tau e^{-t/\tau}}{\tau_P}\right) = [T_1]_0\left(\frac{\tau_P - \tau_F e^{-t/\tau}}{\tau_P - \tau_F}\right),$$

ya que $F(0) = [T_1]_0$. Entonces la ecuación (34.91) se convierte en

$$[T_1] = [T_1]_0\left(\frac{\tau_P e^{-t/\tau_P} - \tau_F e^{-t/\tau_F}}{\tau_P - \tau_F}\right). \tag{34.92}$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación (34.81), obtenemos

$$I^P_{em} = (I^P_{em})_0\left(\frac{\tau_P e^{-t/\tau_P} - \tau_F e^{-t/\tau_F}}{\tau_P - \tau_F}\right), \tag{34.93}$$

en la cual hemos hecho $A_{TS}[T_1]_0 = (I^P_{em})_0$, el valor inicial de la intensidad de fosforescencia.

En general, τ_F es en muchos órdenes de magnitud menor que τ_P. Como norma, $\tau_F < 10^{-7}$ s, mientras que $\tau_P \approx 1$ a 10 s. Esto significa que $\tau_P - \tau_F \approx \tau_P$. También significa que después de haber transcurrido unos cuantos múltiplos de τ_F (unos cuantos microsegundos), el término en $\exp(-t/\tau_F)$ ha decaído a un valor despreciable y nos queda un decaimiento exponencial simple para la fosforescencia:

$$I^P_{em} = (I^P_{em})_0 e^{-t/\tau_P}, \qquad (t \gg \tau_F). \tag{34.94}$$

La existencia de un tiempo de vida media diferente de cero, τ_F, introduce una ligera deformación en la curva de I^P_{em} en función de t en tiempos muy cortos, pero no afecta a la velocidad de decaimiento en tiempos más largos.

Como el destello produce poblaciones relativamente grandes en los estados excitados, es posible observar el espectro de absorción de algunas de estas especies excitadas; por ejemplo, las transiciones de un estado singulete excitado a estados singuletes de mayor energía, y las transiciones de un estado triplete a estados tripletes de mayor energía. Este método ha proporcionado abundante información acerca de los niveles de energía de las moléculas.

34.16 ESPECTROS DE ABSORCION Y EMISION DE MOLECULAS ORGANICAS

Cuando las moléculas en un estado electrónico dado están equilibradas térmicamente, la mayoría de ellas se encuentran en el nivel vibracional de menor energía de ese estado. Por tanto, el espectro de absorción consiste en una banda que se origina en el nivel vibracional de menor energía del estado electrónico fundamental. Por otro lado, como el proceso de conversión interna después de la excitación es muy rápido, todas las especies excitadas alcanzan rápidamente el nivel vibracional más bajo de S_1. La fluorescencia emitida se origina en el nivel vibracional más bajo de S_1 y termina en los diferentes niveles vibracionales de S_0. Los niveles de energía para estas transiciones se muestran en la figura 34.18. Está claro que la absorción implica cuantos de mayor energía que la emisión; en consecuencia, la banda de absorción se encuentra en una región de longitudes de onda menor que la banda de emisión. La transición estado fundamental a estado fundamental es la misma para ambos. Si el espaciamiento de los niveles vibracionales es aproximadamente igual para los dos estados, el espectro de emisión aparecerá como una imagen especular del espectro de absorción (al menos ese es el caso de la posición de las líneas en una escala de frecuencias). El hecho de que las intensidades coincidan depende del traslape de las funciones de onda en los dos estados. La figura 34.19 muestra el efecto para el antraceno en tres estados físicos diferentes. Los números de la figura para la fase vapor son los números cuánticos vibracionales en el nivel más alto (prima) y en el más bajo (doble prima). Las bandas 0-0 para la absorción y la fluorescencia están separadas debido a que la molécula en el estado excitado tiene una vida media suficientemente larga como para llegar al equilibrio con sus vecinos y, por tanto, disminuye su energía poco antes de que ocurra la fluorescencia. Este tiempo de ajuste no es suficiente para que tenga lugar durante el proceso de absorción. El paso a frecuencias más bajas (corrimiento al rojo) en solución y en la fase sólida es frecuente; es el resultado de la interacción de la molécula con sus vecinas.

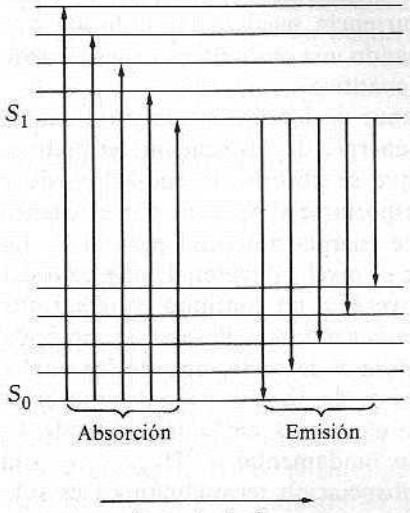


Fig. 34.18 Transiciones en absorción y emisión.

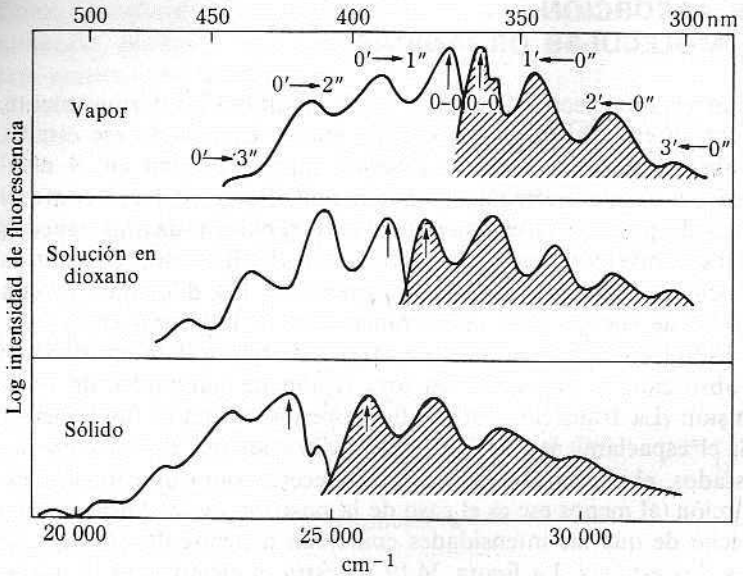


Fig. 34.19 Espectros de absorción (sombreado) y fluorescencia de antraceno en las fases vapor, solución y sólida. Las flechas indican las bandas 0-0. Obsérvese el corrimiento al rojo y el aumento en la separación de las bandas 0-0 al pasar a la fase sólida. Se muestran otras bandas de vibración para el vapor. (De J. G. Calvert y J. N. Pitts, Jr. *Photochemistry*. Nueva York, John Wiley, 1966.)

34.17 ABSORCION CON DISOCIACION

Una clase común de reacciones fotolíticas es la de aquellas en las que el hecho fotoquímico primario es la absorción de un cuanto por una molécula seguida de la disociación de la molécula:

$$M + h\nu \longrightarrow \text{Fragmentos.}$$

Como los fragmentos producidos son a menudo átomos o radicales libres, esta etapa primaria suele iniciar un mecanismo en cadena, cuya ocurrencia puede estar indicada por valores bastante grandes del rendimiento cuántico, aun cuando una reacción en cadena puede tener lugar con valores muy pequeños del rendimiento cuántico.

De ordinario, la energía requerida para que un cuanto de luz absorbida produzca la disociación de una molécula, es mucho mayor que la energía de disociación termodinámica de la molécula. La razón no es otra que para que se absorba la radiación, debe existir un estado electrónico superior al que pueda transportarse el sistema por el cuanto absorbido. En la figura 34.20 se muestra el diagrama de energía potencial para el I_2. La banda de absorción del I_2 se debe a la transición desde el nivel vibracional más bajo del estado $^1\Sigma_g^+$ a los niveles del estado $^3\Pi_{0u}^+$. La banda converge a un continuo en 499,0 nm. A esta longitud de onda, la energía de la transición es suficiente para llevar a la molécula a aquella requerida para disociar la molécula en dos átomos de yodo, uno de los cuales está en el estado excitado $^2P_{1/2}$. En realidad, la transición de $^1\Sigma_g^+$ a $^3\Pi_{0u}^+$ debería estar prohibida por el espín, pero debido al gran número de electrones en la molécula de I_2, esta prohibición se suaviza. Las transiciones del estado fundamental a $^3\Pi_{1u}$ y $^3\Sigma_u^+$ son muy débiles. En el diagrama vemos que la energía de disociación termodinámica es sólo 148,71 kJ/mol, mientras que la energía de un cuanto de 499 nm es 239,73 kJ/mol. Se

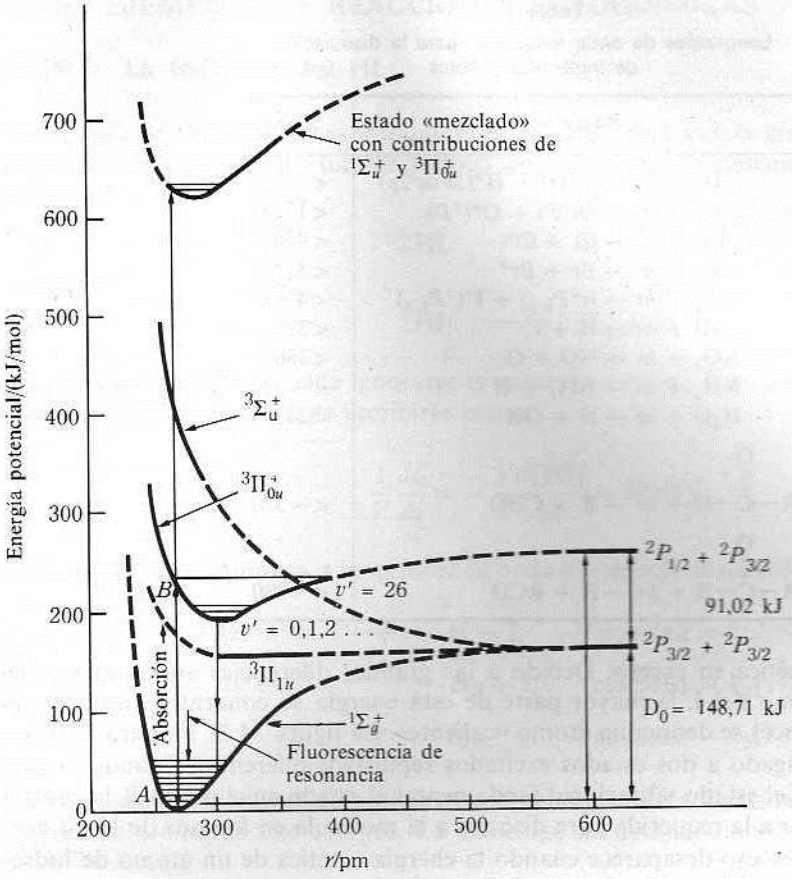


Fig. 34.20 Diagrama de energía potencial en varios estados para la molécula de I_2 (de J. G. Calvert y J. N. Pitts Jr. *Photochemistry*. John Wiley, Nueva York, 1966.)

deduce que la energía de excitación para un átomo de yodo de $^2P_{3/2}$ a $^2P_{1/2}$ es 91,02 kJ/mol. El proceso de disociación puede escribirse de la forma

$$I_2 + h\nu \longrightarrow I(^2P_{3/2}) + I(^2P_{1/2}), \qquad \lambda < 499 \text{ nm}.$$

Es más frecuente escribir

$$I_2 + h\nu \longrightarrow I + I^*, \qquad \lambda < 499 \text{ nm},$$

indicando con el asterisco que el átomo de yodo está en un estado excitado. La tabla 34.3 muestra algunas reacciones junto con las longitudes de onda bajo las cuales ocurre la disociación.

En el caso del oxígeno, el continuo empieza en 175,9 nm que corresponden a una transición del estado $^3\Sigma_g^-$ al estado $^3\Sigma_u^-$. Como se ha indicado, la disociación produce un átomo de oxígeno normal y otro excitado.

El caso de HI es poco común, puesto que todos los estados de alta energía del HI son repulsivos. Dependiendo de la longitud de onda, el átomo de yodo puede encontrarse o no en un estado excitado. Pero, en todos los casos los átomos producto tienen una gran

Tabla 34.3
Longitudes de onda requeridas para la disociación de moléculas simples

Reacción	λ/nm
$H_2 + h\nu \rightarrow H(1s) + H^*(2s \text{ or } 2p)$	< 84,5
$O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O^*(^1D)$	< 175,9
$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl + Cl^*$	< 478,5
$Br_2 + h\nu \rightarrow Br + Br^*$	< 511,0
$I_2 + h\nu \rightarrow I(^2P_{3/2}) + I^*(^2P_{1/2})$	< 499,0
$HI + h\nu \rightarrow H + I$	< 327
$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$	< 366
$NH_3 + h\nu \rightarrow NH_2 + H$	< ~220
$H_2O + h\nu \rightarrow H + OH$	< 242
$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + h\nu \rightarrow R + CHO$	< ~330
$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R + h\nu \rightarrow R + RCO$	< ~330

cantidad de energía cinética en exceso. Debido a las grandes diferencias en las masas del átomo del H y del átomo del I, la mayor parte de esta energía se concentra en el átomo de hidrógeno, que entonces se denomina átomo «caliente». La figura 34.21 muestra las transiciones de un estado ligado a dos estados excitados repulsivos diferentes. Cuando la molécula es excitada desde el estado vibracional fundamental al estado en el punto *B*, la energía de exceso ΔE es superior a la requerida para disociar a la molécula en átomos de H e I normales. Esta energía en exceso desaparece cuando la energía cinética de un átomo de hidrógeno está en su estado electrónico fundamental. Dependiendo de los estados que están implicados, la energía cinética de exceso puede ser muy grande.

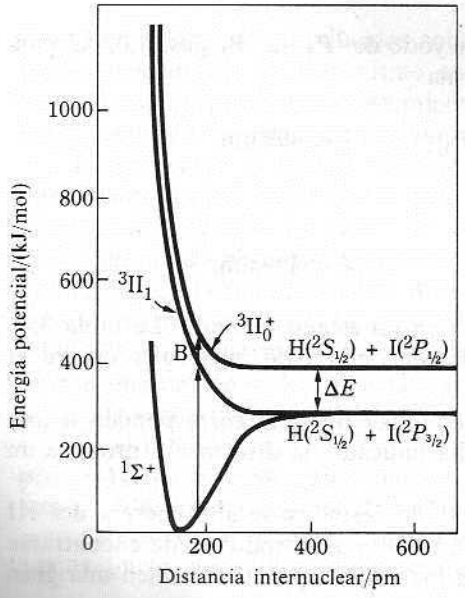


Fig. 34.21 Curvas de energía potencial para los estados electrónicos más bajos del HI. (Adaptado de J. G. Calvert y J. N. Pitts Jr. *Photochemistry*. John Wiley, Nueva York, 1966.)

34.18 EJEMPLOS DE REACCIONES FOTOQUIMICAS

34.18.1 La fotólisis del HI

La cinética de dos reacciones fotoquímicas se comparará con la cinética de las reacciones térmicas. En ausencia de luz, el yoduro de hidrógeno se descompone por la reacción elemental:

$$2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2,$$

o quizás

$$2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{I}.$$

En las etapas iniciales puede ignorarse la reacción inversa. En cualquiera de los casos, la velocidad de reacción puede escribirse como

$$\frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{HI}]^2.$$

En la reacción fotoquímica, a longitudes de onda por debajo de unos 327 nm, el mecanismo es

$$\begin{aligned} \text{HI} + h\nu &\longrightarrow \text{H} + \text{I}, & \text{Velocidad} &= I_a, \\ \text{H} + \text{HI} &\longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}, & \text{Velocidad} &= k_2[\text{H}][\text{HI}], \\ 2\text{I} &\longrightarrow \text{I}_2, & \text{Velocidad} &= k_3[\text{I}]^2. \end{aligned}$$

Otras reacciones elementales posibles tienen energías de activación mucho mayores o requieren colisiones de tres cuerpos. La velocidad de desaparición del HI es

$$\frac{-d[\text{HI}]}{dt} = I_a + k_2[\text{H}][\text{HI}].$$

La condición de estado estacionario es

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = I_a - k_2[\text{H}][\text{HI}].$$

Combinando estas dos ecuaciones, obtenemos

$$\frac{-d[\text{HI}]}{dt} = 2I_a. \tag{34.95}$$

Por definición, el rendimiento cuántico es $\phi = (-d[\text{HI}]/dt)/I_a$, de forma que, por la ecuación (34.95) encontramos que $\phi = 2$. En una serie de situaciones experimentales, el valor observado de ϕ es 2.

El punto interesante acerca de la reacción fotoquímica es que la velocidad [Ec. (34.95)] es simplemente dos veces la intensidad absorbida, y no depende directamente de la concentración de HI. Este hecho implica que la reacción es muy lenta, ya que incluso fuentes de la luz intensa no producen gran número de cuantos por segundo. La dependencia de la velocidad de la intensidad es de verificación sencilla, alterando la distancia entre el

sistema y la fuente de luz. La intensidad incidente varía inversamente con el cuadrado de la distancia, de forma que para una celda dada y una concentración de HI específica, la intensidad absorbida debe variar de la misma manera. Indirectamente, la velocidad depende de la concentración de HI, ya que la intensidad absorbida depende de la concentración según la ley de Beer.

34.18.2 La reacción fotoquímica entre H_2 y Br_2

La reacción fotoquímica entre H_2 y Br_2 sigue una ley cinética que se parece a la de la reacción térmica, en contraste con la descomposición del HI, en la que las cinéticas son bastante diferentes. Utilizando luz de longitud de onda menor que 511 nm, el mecanismo de la reacción fotoquímica entre H_2 y Br_2 es

$$\mathrm{Br_2} + h\nu \longrightarrow 2\mathrm{Br},$$

$$\mathrm{Br} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{k_2} \mathrm{HBr} + \mathrm{H},$$

$$\mathrm{H} + \mathrm{Br_2} \xrightarrow{k_3} \mathrm{HBr} + \mathrm{Br},$$

$$\mathrm{H} + \mathrm{HBr} \xrightarrow{k_4} \mathrm{H_2} + \mathrm{Br},$$

$$2\mathrm{Br} \xrightarrow{k_5} \mathrm{Br_2}.$$

La velocidad de formación del HBr es la misma que la dada en la ecuación (32.65) para la reacción térmica

$$\frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt} = k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}] + k_3[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}] - k_4[\mathrm{H}][\mathrm{HBr}]. \tag{34.96}$$

Las condiciones de estado estacionario para los átomos de H y Br son

$$\frac{d[\mathrm{H}]}{dt} = 0 = k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}] - k_3[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}] - k_4[\mathrm{H}][\mathrm{HBr}],$$

$$\frac{d[\mathrm{Br}]}{dt} = 0 = 2I_a - k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}] + k_3[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}] + k_4[\mathrm{H}][\mathrm{HBr}] - 2k_5[\mathrm{Br}]^2.$$

La suma de estas dos ecuaciones da $2k_5[\mathrm{Br}]^2 = 2I_a$, de forma que

$$[\mathrm{Br}] = \left(\frac{I_a}{k_5}\right)^{1/2}.$$

Este resultado en cualquiera de las dos ecuaciones de estado estacionario da finalmente

$$[\mathrm{H}] = \frac{\left(\dfrac{k_2}{k_5^{1/2}}\right) I_a^{1/2}}{k_3[\mathrm{Br_2}] + k_4[\mathrm{HBr}]}.$$

Estos valores llevan a la ecuación (34.96) a la forma

$$\frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt} = \frac{\left(\frac{2k_2}{k_5^{1/2}}\right) I_a^{1/2}[\mathrm{H_2}]}{1 + \frac{k_4[\mathrm{HBr}]}{k_3[\mathrm{Br_2}]}}. \tag{34.97}$$

La expresión de esta ecuación es muy similar a la de la reacción térmica, donde el factor $I_a^{1/2}$ ha sido reemplazado por $k_1^{1/2}[\mathrm{Br_2}]^{1/2}$. Esto significa que la concentración de átomos de bromo se mantiene por la disociación fotoquímica del bromo, más que por la disociación térmica. La dependencia de la raíz cuadrada de la intensidad es notable, ya que tiene la consecuencia de que el rendimiento cuántico es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad:

$$\phi = \frac{\frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt}}{I_a} = \frac{\left(\frac{2k_2}{k_5^{1/2}}\right)[\mathrm{H_2}]}{I_a^{1/2}\left\{1 + \frac{k_4[\mathrm{HBr}]}{k_2[\mathrm{Br_2}]}\right\}}.$$

A medida que aumenta la intensidad, se convierte en Br_2 una proporción mayor de los átomos de bromo formados, en vez de entrar en la cadena; de este modo, la mayor parte de los cuantos adicionales son desperdiciados, y el proceso es menos eficiente. Como k_2 es muy pequeño, el rendimiento cuántico es menor que la unidad a temperatura ambiente en lugar del hecho de que se forma HBr en una reacción en cadena. Conforme la temperatura aumenta, el aumento en k_2 incrementa el rendimiento cuántico (k_5 es casi independiente de la temperatura).

34.19 REACCIONES FOTOSENSIBILIZADAS

Las reacciones fotosensibilizadas forman una clase importante de las reacciones fotoquímicas. En estas reacciones los reactivos se mezclan con un gas extraño; se usan a menudo vapores de mercurio o cadmio. El hecho fotoquímico primario es la absorción del cuanto por el átomo o molécula extraño.

Si una mezcla de hidrógeno, oxígeno y vapor de mercurio se expone a luz ultravioleta, el vapor de mercurio absorbe fuertemente a 253,7 nm, formando un átomo de mercurio excitado, Hg*:

$$\mathrm{Hg} + h\nu \longrightarrow \mathrm{Hg}^*.$$

La energía correspondiente a esta longitud de onda es 471,5 kJ/mol. La energía requerida para disociar una molécula de hidrógeno en su estado fundamental en dos átomos de hidrógeno en su estado fundamental es 432,0 kJ/mol. La disociación de oxígeno requiere 490,2 kJ/mol. La energía que posee el átomo de mercurio excitado es más que suficiente para disociar H_2, pero no para disociar O_2. La reacción de extinción

$$\mathrm{Hg}^* + \mathrm{H_2} \longrightarrow \mathrm{Hg} + \mathrm{H} + \mathrm{H}$$

introduce en la mezcla átomos de H que pueden iniciar cadenas para formar H_2O por el

mecanismo usual. Una reacción iniciada de esta manera por luz es una reacción fotosensibilizada; el mercurio se denomina sensibilizador.

La importancia de la fotosensibilización reside en el hecho de que la reacción se produce en presencia de un sensibilizador en circunstancias en las que la disociación fotoquímica directa es imposible. El ejemplo citado es uno de estos casos. El átomo de mercurio absorbió radiación de una longitud de onda de 253,7 nm. El átomo de mercurio excitado disoció una molécula de hidrógeno transfiriendo la energía de excitación en una colisión. El átomo de mercurio tenía 471,5 kJ; de estos, se necesitaron 432,0 kJ para la disociación, y los 39,5 kJ restantes se convierten en energía de traslación adicional de los dos átomos de hidrógeno y del átomo de mercurio. Si se intenta disociar H_2 directamente por el proceso

$$H_2 + h\nu \longrightarrow H + H,$$

encontramos que luz de $\lambda = 253{,}7$ nm no producirá disociación alguna aunque sigue teniendo los 471,5 kJ, que es más que suficiente si consideramos sólo la termodinámica del proceso. Para que la absorción directa produzca disociación, la longitud de onda debe encontrarse en el continuo de absorción; para el H_2, el continuo empieza en 84,9 nm. La absorción de luz en el continuo produce por lo menos un átomo en un estado excitado:

$$H_2 + h\nu \longrightarrow H + H^*, \qquad \lambda \leq 84{,}9 \text{ nm}.$$

Como hemos visto, las reglas de selección que gobiernan la absorción de radiación prohíben la absorción directa de un cuanto por el H_2 para dar dos átomos de H en su estado fundamental; por tanto, un cuanto de luz no produce necesariamente disociación aunque tenga suficiente energía. El cuanto debe poseer suficiente energía para producir la disociación en la forma especial que requieren las reglas de selección. La transferencia de energía en una colisión no está limitada por este requisito, por lo que la sensibilización puede producir disociación.

La descomposición del ozono sensibilizado por cloro es otro ejemplo de fotosensibilización. El ozono es estable con irradiación de luz visible. El continuo de absorción empieza a unos 290 nm. En presencia de algo de cloro, el ozono se descompone muy rápido. El cloro absorbe continuamente por debajo de 478,5 nm:

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl, \qquad \lambda \leq 478{,}5 \text{ nm}.$$

Los átomos de cloro reaccionan con ozono en un mecanismo en cadena complejo. El bromo también es efectivo como sensibilizador para esta descomposición.

La descomposición del ácido oxálico fotosensibilizado por el ion uranilo es una reacción actinométrica común. La luz puede tener una longitud cualquiera de onda entre 250 y 450 nm. La absorción del cuanto de luz activa al ion uranilo, que transfiere su energía a la molécula de ácido oxálico, que se descompone. La reacción puede expresarse

$$UO_2^{2+} + h\nu \longrightarrow (UO_2^{2+})^*$$

$$(UO_2^{2+})^* + H_2C_2O_4 \longrightarrow UO_2^{2+} + H_2O + CO_2 + CO.$$

El rendimiento cuántico depende de la frecuencia de la luz, que varía entre 0,5 y 0,6. Después de un periodo medido de tiempo, la luz se apaga y el ácido oxálico residual se determina por titulación con $KMnO_4$. A partir de estos datos y conociendo la cantidad inicial de

ácido oxálico, se calcula la intensidad usando el valor del rendimiento cuántico apropiado a la frecuencia de luz utilizada.

Un ejemplo práctico de la fotosensibilización es el uso de ciertos colorantes en las películas fotográficas para sensibilizar la emulsión a longitudes de onda mayores que aquellas a las que ordinariamente responde; por ejemplo, la fotografía en infrarrojo, que permite formar fotografías de objetos en ausencia de luz visible.

34.20 FOTOSINTESIS

La síntesis de compuestos necesarios para la estructura y función de las plantas es sensibilizada por la clorofila, el principal constituyente de los pigmentos de las plantas verdes. La clorofila presenta dos fuertes bandas de absorción en la región visible, una banda entre 600 y 680 nm, y otra entre 380 y 480 nm; es esta región de longitudes de onda grandes la que en apariencia es más eficiente en la fotosíntesis. Además, hay una molécula, una forma particular de la clorofila *a*, que absorbe a 700 nm. Esta forma es crucial en el mecanismo de la fotosíntesis. Los otros pigmentos de plantas, como los carotenos y las ficobilinas contribuyen mediante su capacidad para absorber luz y transferir la energía de excitación a la clorofila *a*.

La reacción de fotosíntesis de la química clásica se expresó en la forma de la transformación global

$$n\mathrm{CO_2} + n\mathrm{H_2O} + xh\nu \longrightarrow (\mathrm{CH_2O})_n + n\mathrm{O_2}.$$

$(CH_2O)_n$ es la fórmula general de los carbohidratos. Se suponía entonces que la energía almacenada en el carbohidrato se utilizaba en otras reacciones químicas para sintetizar los demás materiales de la planta (proteínas, lípidos, grasas, etcétera). Ahora se sabe que los aminoácidos, por ejemplo, son productos inmediatos de la reducción fotosintética del dióxido de carbono y que no se necesitan sintetizar antes los carbohidratos. Esto no quita importancia a la fotosíntesis de los carbohidratos, tan sólo indica que muchos otros tipos de compuestos se producen por fotosíntesis. El mecanismo global y muchos otros detalles del ciclo de reducción del carbono, CO_2 a carbohidrato, fueron elaborados por Melvin Calvin y sus colegas, por lo que recibieron el premio Nobel.

La recolección de energía ocurre por medio de los pigmentos de la planta; la energía es transferida a la clorofila *a*, que en una forma transfiere la energía para oxidar agua a oxígeno y en la otra forma reduce al compuesto fosfato de nicotinamida adenina dinucleótido, NADP, a NADPH. Es la capacidad reductora del NADPH la que finalmente lleva al CO_2 a $(CH_2O)_n$.

Estas reacciones están mediatizadas en muchas etapas por enzimas, y compuestos intermediarios lábiles. Se observa que se requieren entre 6 y 12 cuantos para convertir un mol de carbono en carbohidrato. Este es un mecanismo intrincado que requiere varias etapas de incremento de energía.

34.21 ESTADO FOTOESTACIONARIO

La luz absorbida tiene un efecto interesante sobre un sistema en equilibrio químico. La absorción de luz por un reactivo puede aumentar la velocidad de la reacción directa sin influir directamente en la velocidad de la reacción inversa; esto perturba al equilibrio. La concentración de productos aumenta un poco, aumentando la velocidad de la reac-

ción inversa. De esta forma, las velocidades de la reacción directa e inversa pueden equilibrarse con el sistema presentando una mayor concentración de productos que la del sistema en equilibrio. Este nuevo estado no es un estado de equilibrio, sino un estado estacionario, llamado estado *fotoestacionario.*

La dimerización del antraceno es un ejemplo apropiado. La reacción

$$2A \longrightarrow A_2,$$

tiene lugar irradiando una solución de antraceno con luz ultravioleta. Un mecanismo posible es

$$\begin{aligned}
A + h\nu &\longrightarrow A^*, && \text{Velocidad} = I_a,\\
A^* + A &\longrightarrow A_2, && \text{Velocidad} = k_2[A^*][A],\\
A^* &\longrightarrow A + h\nu', && \text{Velocidad} = k_3[A^*], \quad \text{(fluorescencia)}\\
A_2 &\longrightarrow 2A, && \text{Velocidad} = k_4[A_2].
\end{aligned}$$

La velocidad neta de formación de A_2 es

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_2[A^*][A] - k_4[A_2]. \tag{34.98}$$

En el estado estacionario, $d[A^*]/dt = 0$, de manera que

$$0 = I_a - k_2[A^*][A] - k_3[A^*] \quad \text{o bien} \quad [A^*] = \frac{I_a}{k_2[A] + k_3}. \tag{34.99}$$

En el estado fotoestacionario tenemos el requisito adicional de que $d[A_2]/dt = 0$; de forma que, para la concentración de A_2, la ecuación (34.98) da

$$[A_2] = \frac{k_2[A^*][A]}{k_4}.$$

Usando los valores para $[A^*]$ de la ecuación (34.99), obtenemos

$$[A_2] = \frac{k_2[A]I_a}{k_4(k_2[A] + k_3)} = \frac{I_a}{k_4\{1 + (k_3/k_2[A])\}}.$$

Si la concentración del monómetro, [A], es muy grande, esto resulta

$$[A_2] = \frac{I_a}{k_4}. \tag{34.100}$$

Debe observarse la diferencia entre la ecuación (34.100) y la expresión usual del equilibrio $[A_2] = K[A]^2$. En el estado fotoestacionario en la condición para la que la ecuación (34.100) es apropiada, la concentración del dímero es independiente de la concentración del monómero.

Se conocen muchos otros ejemplos de estados fotoestacionarios. La descomposición del NO_2 se produce fotoquímicamente por debajo de ~ 400 nm.

$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + \tfrac{1}{2}O_2,$$

mientras que la reacción inversa es una reacción oscura.

La permanencia de cierta cantidad de ozono en la atmósfera superior es el resultado de un estado fotoestacionario complejo. El ozono filtra los rayos del Sol ,de manera que ninguna radiación de longitud de onda menor que unos 290 nm alcanza la superficie de la Tierra. El ozono tiene absorción fuerte a longitudes de onda menores que ésta. Esta afortunada circunstancia de la capa de ozono hace posible la vida en la Tierra. La radiación de longitud de onda menor que ésta produce daños severos y en muchos casos tiene un efecto letal en las células vivas. El espesor efectivo de la capa de ozono se estima en unos 3 mm si el gas se encontrara a presión y temperatura estándar. Como los átomos de halógeno catalizan la descomposición del ozono, la acumulación de átomos de halógeno en la atmósfera superior a partir de la descomposición fotolítica de fluorocarbonos, ha provocado una gran preocupación por el uso comercial abusivo de estos compuestos. Una disminución considerable de la capa de ozono produciría serios efectos adversos sobre las formas de vida de la Tierra.

34.22 QUEMILUMINISCENCIA

Las reacciones del tipo térmico normal en las que se forma algún intermediario o el propio producto en un estado electrónicamente excitado, exhiben *quemiluminiscencia*. La molécula excitada emite un cuanto de luz, en general, en el espectro visible. Como la radiación puede llevarse a cabo a temperaturas ambiente, la luz emitida se denomina a veces «luz fría», quizá para diferenciarla de la «luz caliente» emitida por una llama o cuerpo incandescente. La oxidación hidrazida cíclica 3-aminoftálica, luminol, en solución lacalina por peróxido de hidrógeno es un ejemplo clásico. Se emite una luz verde brillante.

El resplandor verde de la oxidación lenta del fósforo se debe en apariencia a la formación de un óxido en un estado excitado. La luz de las luciérnagas y la luz emitida por algunos microorganismos en el curso del metabolismo, bioluminiscencia, son otros ejemplos de quemiluminiscencia. La fosforescencia observada en ciertas áreas pantanosas, fuegos fatuos, parece deberse a la lenta oxidación de materias orgánicas en descomposición.

PREGUNTAS

34.1 Expónganse las similitudes y diferencias entre la ley de velocidad de descomposición superficial [Ec. (34.5)] y la ley de velocidad de Lindemann [Ec. (32.61)].

34.2 Explíquese el caso 3 de la velocidad de descomposición superficial [Ec. (34.19)] desde el punto de vista de la competencia de los reactivos A y B por los sitios superficiales disponibles.

34.3 Estímese la disminución de la energía de activación por un catalizador necesaria para triplicar la velocidad de reacción a 300 K.

34.4 Demuéstrese que la ecuación (34.37), cuando se aplica el equilibrio, concuerda con la ecuación de Nernst.

34.5 ¿Por qué no se anula la corriente de intercambio i_0 en el equilibrio?

34.6 ¿Cuál es el significado de α en las ecuaciones (34.29) y (34.30)? Si el potencial ϕ es aproximadamente lineal en la separación de un ion metálico del metal a través de la doble capa, ¿qué sugiere el valor típico $\alpha = \frac{1}{2}$ sobre la simetría del comportamiento de la energía de Gibbs química ($\Delta G^{\ddagger}$) como una función de esta separación?

34.7 Compárense la fluorescencia y la fosforescencia en función de a) trayectorias disponibles hacia estados electrónicos apropiados, b) las longitudes de onda implicadas, c) vidas medias radiativas.

34.8 ¿Dependería un espectro de emisión de fluorescencia del tiempo si los procesos de conversión interna no fueran rápidos? Explíquese la respuesta.

34.9 ¿Cómo podría usarse la absorción con disociación de una diatómica, combinada con las mediciones de fragmentos de energía, para determinar energías de disociación?

34.10 Los estados orgánicos singulete S_1 y triplete T_1 experimentan con frecuencia diferentes reacciones. T_1 puede producirse algunas veces directamente a partir de S_0 por medio del llamado sensibilizador de tripletes. ¿Qué ventaja tiene esto sobre la irradiación de S_0 si sólo se desea obtener el producto T_1?

PROBLEMAS

34.1 El coeficiente de difusión de muchas especies en solución acuosa es del orden de 10^{-9} m^2/s. En una solución bien agitada, $\delta = 0{,}001$ cm. Si la concentración de la molécula reactiva es 0,01 mol/litro, ¿cuál será la velocidad de la reacción si la etapa lenta es la difusión del reactivo por la superficie? La concentración del reactivo en la superficie puede tomarse como cero, ya que reacciona muy rápidamente al llegar a la superficie.

34.2 a) Usando los datos de la tabla 34.1 compárense las velocidades relativas de la descomposición no catalizada del HI a 400 K y 500 K.
b) Compárense las velocidades relativas de la descomposición catalizada del HI en platino a 400 K y 500 K.

34.3 ¿Qué conclusiones pueden alcanzarse sobre la absorción en la superficie de cada uno de los hechos siguientes?
a) La velocidad de descomposición del HI en platino es proporcional a la concentración de HI.
b) En oro, la velocidad de descomposición del HI es independiente de la presión del HI.
c) En platino, la velocidad de la reacción $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$ es inversamente proporcional a la presión del SO_3.
d) En platino, la velocidad de la reacción $CO_2 + H_2 \rightarrow H_2O + CO$ es proporcional a la presión del CO_2 a bajas presiones del CO_2 e inversamente proporcional a la presión del CO_2 a altas presiones del CO_2.

34.4 El galvanómetro en un circuito potenciométrico puede detectar $\pm 10^{-6}$ A. La i_0 para la evolución de hidrógeno es 10^{-14} A/cm^2 en mercurio y 10^{-2} A/cm^2 en platino. Si el área del electrodo es 1 cm^2, ¿sobre qué intervalo de potencial aparecerá equilibrado el potenciómetro a) si se usa platino como un electrodo de hidrógeno?, b) si se usa mercurio como un electrodo de hidrógeno? (Supóngase que la relación entre i y η es lineal; $t = 20\,^{\circ}C$.)

34.5 Al pasar una corriente a través de una solución de sulfato férrico, se liberan 15 cm^3 de O_2 a STP en el ánodo, y la cantidad equivalente de ion férrico se reduce a ion ferroso en el cátodo. Si el área anódica es 3,0 cm^2, y el área catódica, 1,2 cm^2, ¿cuáles son las velocidades de las reacciones anódica y catódica en A/cm^2? La corriente pasa durante 3,5 min.

34.6 La corriente de intercambio mide la velocidad a la que tienen lugar las reacciones directa e inversa en equilibrio. La corriente de intercambio para la reacción $\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$ sobre platino es 10^{-2} A/cm^2.
a) ¿Cuántos iones hidrógeno se forman en 1 cm^2 de una superficie de platino por segundo?
b) Si hay 10^{15} sitios/cm^2 para la absorción de átomos de H, ¿cuántas veces ocupa y vacía la superficie en 1 s?

34.7 Considérese la reacción de oxidación $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$.
a) ¿En cuánto cambia la energía de Gibbs de activación de su valor de equilibrio si se aplica un sobrepotencial de +0,100 V al ánodo? Supóngase $\alpha = \frac{1}{2}$, y $t = 25\,^{\circ}C$.
b) ¿En qué factor aumenta esto a i_+ sobre i_0?

34.8 Se deposita plata a partir de una solución 0,10 mol/l de Ag^+. Para la reacción $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$, $\alpha = 0{,}74$, $i_0 = 4{,}5$ A/cm^2 cuando $[Ag^+] = 0{,}10$ mol/l a 20 °C. Calcúlese el sobrepotencial para densidades de corriente de 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} y 1 A/cm^2.

34.9 Una solución contiene 0,01 mol/l de Cd^{2+} y 0,10 mol/l de H^+. Para la deposición de hidrógeno en cadmio, la ecuación (34.42) representa la situación si $i_0 = 10^{-12}$ A/cm^2, $z = +1$ y $\alpha = \frac{1}{2}$; la misma ecuación representa la curva de corriente voltaje para la deposición del cadmio si $\alpha = \frac{1}{2}$, e $i_0 = 1{,}5$ mA/cm^2. El potencial de equilibrio de la reacción $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$, es $-0{,}462$ V en una solución 0,01 mol/l de Cd^{2+} y el potencial de equilibrio del par en la reacción $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ es $-0{,}060$ V en una solución 0,10 mol/l de H^+ a 25 °C.

a) ¿A qué densidad de corriente empezará a depositarse el cadmio?
b) Cuando la densidad de corriente es $-1{,}0 \times 10^{-3}$ A/cm^2, ¿qué fracción de la corriente está implicada en la producción de hidrógeno?

34.10 Supóngase que un trozo de cadmio está en contacto con un trozo de aluminio y que los metales están sumergidos en una solución ácida 0,1 mol/l. Calcúlese el potencial de corrosión y la velocidad de disolución del cadmio para varios porcentajes de las áreas: $A_{Pt}/A_{Cd} = 0{,}01$, 0,10, 1,0, 10 y 100. Para la producción de hidrógeno en platino, la ecuación (34.42) puede utilizarse con $i_0 = 0{,}10$ mA/cm^2, $z = +1$ y $\alpha = \frac{1}{2}$. Para la disolución del cadmio, $i_0 = 1{,}5$ mA/cm^2 y $\alpha = \frac{1}{2}$. Los potenciales de equilibrio son: $\phi_{0(H^+,H_2)} = -0{,}060$ V; $\phi_{0(Cd^{2+},Cd)} = -0{,}462$ V a 25 °C.

34.11 Utilícense los datos de los problemas 34.9 y 34.10 y supóngase que un trozo de cadmio está sumergida en una solución ácida. ¿Cuál es el potencial de corrosión y cuál es la velocidad de disolución del cadmio si los porcentajes de las áreas son: $A_c/A_a = 1{,}0$, 10^3, 10^6 y 10^9?

34.12 Una solución 0,01 molar de un compuesto transmite el 20 % de la línea *D* del sodio cuando la trayectoria de absorción es 1,50 cm. ¿Cuál es el coeficiente de absorción molar de la sustancia? Se supone que el disolvente es completamente transparente.

34.13 Si el 10 % de la energía de una lámpara incandescente de 100 W se convierte en luz visible con una longitud de onda promedio de 600 nm, ¿cuántos cuantos de luz se emiten por segundo?

34.14 La temperatura de la superficie del Sol es 6000 K. ¿Qué proporción de la energía radiante del Sol está contenida en el espectro en el intervalo de longitudes de onda $0 \leqslant \lambda \leqslant 300$ nm? (Véase Problema 19.3.)

34.15 Se estima que el espesor de la capa de ozono sería 3 mm si el gas estuviera a 1 atm y 0 °C. Dado el coeficiente de absorción α (definido por $I = I_0 10^{-\alpha p l}$, donde p es la presión en atmósferas y l es la longitud en cm). ¿Cuál es la transmitancia a la superficie de la Tierra en cada una de las siguientes longitudes de onda?

λ/nm	340	320	310	300	290	280	260	240	220
α/cm^{-1} atm^{-1}	0,02	0,3	1,2	4,4	12	48	130	92	20

34.16 A 480 nm, el rendimiento cuántico para la producción de Fe^{+2} en la fotólisis de $K_3Fe(C_2O_4)_3$ en una solución de ácido sulfúrico 0,05 mol/l, es 0,94. Después de 20 min de irradiación de una celda que contiene 57,4 cm^3 de solución, ésta se mezcla bien y se transfiere una muestra de 10,00 ml a un matraz volumétrico de 25,00 ml. Se añade una cantidad de 1,10 fenantrolina y se llena el matraz hasta la marca con una solución amortiguadora. Se coloca una muestra de esta solución en una celda de 1,00 cm de un colorímetro y se mide la transmitancia respecto a un blanco que no contiene hierro. El valor de $I/I_0 = 0{,}543$. Si el coeficiente de absorción molar de la solución compleja es $1{,}11 \times 10^3$ m^2/mol, ¿cuántos cuantos absorbió la solución? ¿Cuál fue la intensidad absorbida?

34.17 El rendimiento cuántico del CO en la fotólisis de la acetona gaseosa ($p < 6$kPa) a longitudes de onda entre 250 y 320 nm es la unidad. Después de 20 min de irradiación con luz de longitud de onda de 313 nm, se produjeron 18,4 cm^3 de CO (medidos a 1008 Pa y 22 °C). Calcúlese el número de cuantos absorbidos y la intensidad absorbida en joules por segundo.

34.18 Una sustancia tiene $A_{10} = 2 \times 10^6\ s^{-1}$ y $k^S_{CIS} = 4{,}0 \times 10^6\ s^{-1}$. Supóngase que $K^S_{CI} = 0$ y que no hay extinción. Calcular ϕ_F y τ_F.

34.19 Si $\tau_F = 2{,}5 \times 10^{-7}$ s y $A_{10} = 1 \times 10^6\ s^{-1}$, calcúlese k^S_{CIS} y ϕ_F, suponiendo que no hay extinción y que $k^S_{CI} = 0$.

34.20 Para naftaleno, $\tau_P = 2{,}5$ s en una mezcla de éter, isopentano y etanol. Si $\phi_F = 0{,}55$ y $\phi_P = 0{,}05$, calcúlense A_{TS}, k^T_{CIS} y k^S_{CIS}/A_{10}, suponiendo que no existe extinción y $k^S_{CI} = 0$.

34.21 Para fenantreno, $\tau_P = 3{,}3$ s, $\phi_F = 0{,}12$, $\phi_P = 0{,}13$ en un recipiente con alcohol y éter a 77 K. Suponiendo que no hay extinción ni conversión interna, $k^S_{CI} = 0$. Calcúlense A_{TS}, k^T_{CIS} y k^S_{CIS}/A_{10}.

34.22 El naftaleno en un recipiente con alcohol y éter a 77 K absorbe luz por debajo de los 315 nm y exhibe fluorescencia y fosforescencia. Los rendimientos cuánticos son $\phi_F = 0{,}29$ y $\phi_P = 0{,}026$. Las vidas medias son $\tau_F = 2{,}9 \times 10^{-7}$ s y $\tau_P = 2{,}3$ s. Calcúlense A_{10}, A_{TS}, k^T_{CIS} y k^S_{CIS}, suponiendo que no hay extinción y que $k^S_{CI} = 0$.

34.23 a) Usando el mecanismo para la formación del diantraceno descrito en la sección 34.21, escríbase la expresión para el rendimiento cuántico en la etapa inicial de la reacción cuando $[A_2] = 0$.

b) El valor observado de $\phi \approx 1$. ¿Qué conclusión puede extraerse respecto a la fluorescencia de A*?

34.24 Un mecanismo probable para la fotólisis del acetaldehído es:

$$CH_3CHO + h\nu \longrightarrow CH_3 + CHO,$$

$$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO,$$

$$CH_3CO \xrightarrow{k_3} CO + CH_3,$$

$$CH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6.$$

Dedúzcanse las expresiones para la velocidad de formación del CO y el rendimiento cuántico para el CO.

34.25 Un mecanismo sugerido para la fotólisis del ozono en luz de baja energía (luz roja) es:

(1) $$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O,$$

(2) $$O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2,$$

(3) $$O + O_2 + M \xrightarrow{k_3} O_3 + M.$$

El rendimiento cuántico para la reacción (1) es ϕ_1.

a) Dedúzcase una expresión para la velocidad global de desaparición del ozono.

b) Escríbase la expresión del rendimiento cuántico global para la desaparición del ozono, ϕ_0.

c) A baja presión total, $\phi_0 = 2$. ¿Cuál es el valor de ϕ_1?

34.26 Un mecanismo posible para la fotólisis del vapor de CH_2O a 313 nm incluye las etapas siguientes

$$\text{(1)} \quad CH_2O + h\nu \longrightarrow CO + H_2,$$

$$\text{(2)} \quad CH_2O + h\nu \longrightarrow H + CHO,$$

$$\text{(3)} \quad H + CH_2O \xrightarrow{k_3} H_2 + CHO,$$

$$\text{(4)} \quad CHO + M \xrightarrow{k_4} CO + H + M,$$

$$\text{(5)} \quad CHO + \text{pared} \xrightarrow{k_5} \tfrac{1}{2}CO + \tfrac{1}{2}CH_2O.$$

La velocidad de la última reacción puede escribirse como $k_5[CHO]$. Los rendimientos cuánticos de las reacciones (1) y (2) son ϕ_1 y ϕ_2, respectivamente. Establézcase la expresión para $d[H_2]/dt$ y para el rendimiento cuántico del H_2.

35

Polímeros

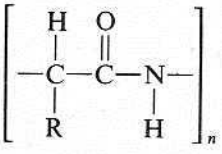
35.1 INTRODUCCION

Nuestra época ha sido llamada la «era del plástico», a menudo con una sonrisa sarcástica. Es indudable que el amplio uso de materiales poliméricos de todo tipo ha provocado algunas calamidades junto con una multitud de bendiciones. La extensión del uso de estos materiales es sorprendente, considerando que apenas pasaron cincuenta años desde la aceptación generalizada de la existencia de macromoléculas. Con anterioridad a la labor iniciada por Staudinger, en 1920, los materiales poliméricos estaban clasificados como coloides y se consideraban como agregados físicos de moléculas pequeñas, algo parecido a las gotitas de la niebla, que son agregados físicos de moléculas de agua. La perseverancia de Staudinger y su demostración de la validez del concepto macromolecular, condujeron finalmente a su aceptación y al rápido desarrollo de la ciencia y sus aplicaciones.

35.2 TIPOS DE MACROMOLECULAS

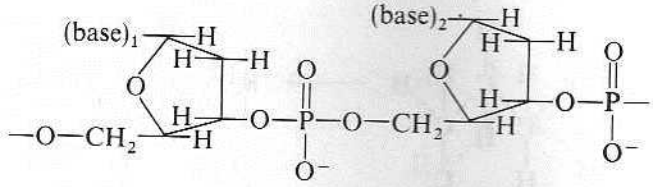
Entre las macromoléculas naturales del mundo orgánico se encuentran varias gomas, resinas, cauchos, celulosa, almidón, proteínas, enzimas y ácidos nucleicos. Las sustancias poliméricas orgánicas incluyen los silicatos, polifosfatos, fósforo rojo, polímeros de $PNCl_2$ y el azufre plástico, por citar sólo unos cuantos.

Aunque nos referiremos a todas las macromoléculas como «polímeros», muchas de ellas no son simples múltiplos de una unidad monomérica. Por ejemplo, puede describirse el polietileno como $(—CH_2—)_n$, una estructura «lineal» simple con la unidad de repetición $—CH_2—$. Por otro lado, una proteína tiene como estructura general

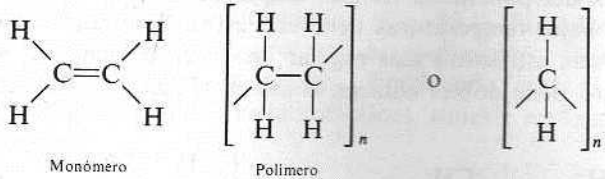


con diferentes grupos R conforme avanzamos por la cadena. Cada segmento (monomérico)

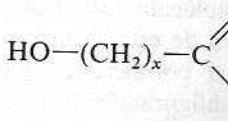
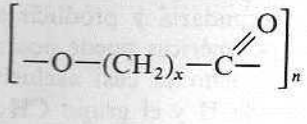
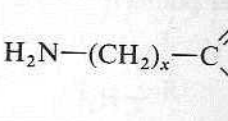
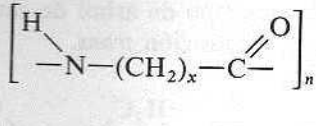
de la cadena suele ser el residuo de uno de los 20 aminoácidos comunes. La secuencia exacta de los residuos de aminoácidos es importante en la función biológica de la proteína. De forma similar, la molécula de ADN es un éster polimérico del ácido fosfórico y la desoxirribosa. Pero, a lo largo de este esqueleto polimérico hay una base enlazada a cada unidad del polímero. La base puede ser cualquiera de estas cuatro: adenina, guanina, citosina y tiamina. Aquí es también de importancia primordial para el organismo el orden en que se enlazan las bases. Una porción de la molécula de ADN tiene la estructura:



El proceso de polimerización puede muy bien considerarse como perteneciente a uno de dos tipos. Si la unidad de repetición en el polímero tiene la misma composición química que el monómero del cual procede, entonces el proceso se llama de adición y el polímero es un *polímero de adición;* por ejemplo, el polietileno:



Sin embargo, si la unidad de repetición tiene diferente composición que el monómero, el proceso se denomina condensación y el polímero es un *polímero de condensación.* Ejemplos típicos son los poliésteres y las poliamidas, que eliminan agua en la reacción de condensación.

Tipo	*Monómero*	*Polímero*
Poliéster		
Poliamida		

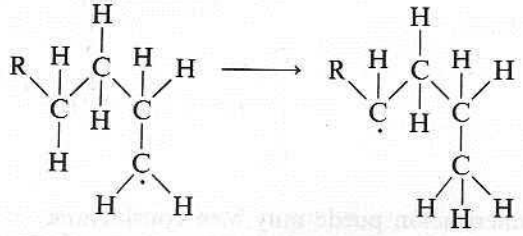
Estos ejemplos concretos son polímeros lineales. Los materiales y la reacción de la cual se forma el polímero no permiten desviaciones de la linealidad, en tanto no se produzcan reacciones secundarias. Por ejemplo, a bajas temperaturas, el etileno polimeriza para producir un polímero lineal mediante la propagación de una cadena de radicales libres:

$$R\cdot + H_2C=CH_2 \longrightarrow R-CH_2-CH_2\cdot$$

El radical producido puede añadir otra molécula de etileno:

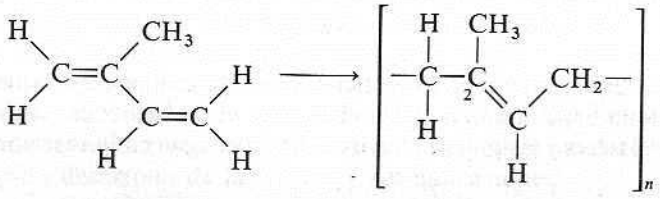
$$R{-}CH_2{-}CH_2\cdot + H_2C{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

La continuación de este proceso produce una molécula estrictamente lineal. Sin embargo, es posible que en este radical se transfiera un átomo de hidrógeno del interior de la cadena al átomo de carbono terminal.



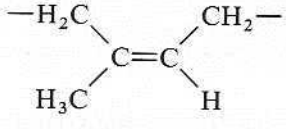
Este radical puede ahora añadir un monómero al átomo de carbono más próximo al grupo R y producir así un polímero con una cadena secundaria corta. (Esta estructura ramificada es típica del polietileno normal empleado en botellas flexibles.) El polietileno lineal producido a bajas temperaturas tiene una estructura mucho más rígida. En general, las moléculas con una estructura más regular producen un material más rígido.

Si el monómero tiene dobles enlaces, como en el caso del isopreno,

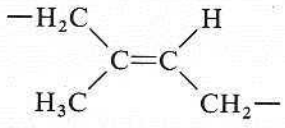


el polímero tiene la posibilidad de añadir un monómero en la posición 2 para iniciar una cadena secundaria y producir así una molécula ramificada. El entrecruzamiento de dos cadenas poliméricas puede ocurrir también de esta forma.

El hule caucho es casi exclusivamente el polímero de pies a cabeza del isopreno con el átomo de H y el grupo CH_3 en la configuración *cis*, mientras que la gutapercha, la savia de otro tipo de árbol de caucho, es el polímero de pies a cabeza que tiene al H y al CH_3 en la posición *trans*.



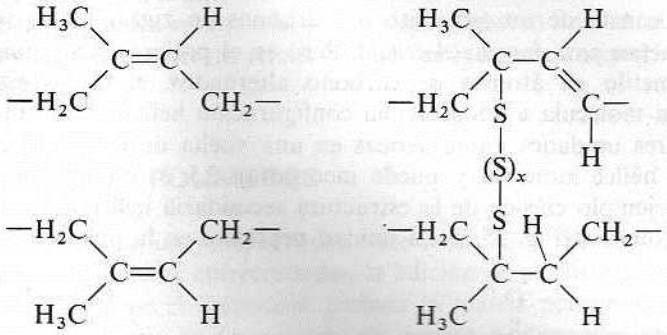
Caucho natural (hevea)



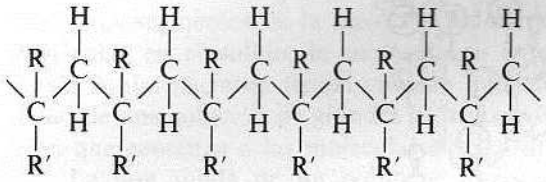
Gutapercha

Los poliisoprenos sintéticos no son *cis* o *trans* puros, sino que muestran ramificación. Si una cadena secundaria que crece en un polímero diénico se combina con otra procedente de otra molécula, el resultado es el entrecruzamiento de las dos moléculas. El entrecruzamiento extensivo de moléculas poliméricas produce una red polimérica que es altamente

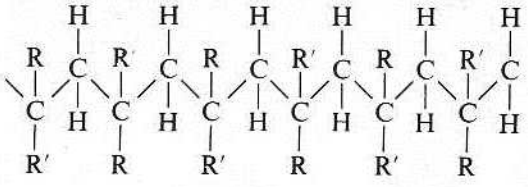
insoluble e infusible. Por ejemplo, el proceso de vulcanización introduce cadenas de azufre como uniones entre dos cadenas lineales de poliisopreno:



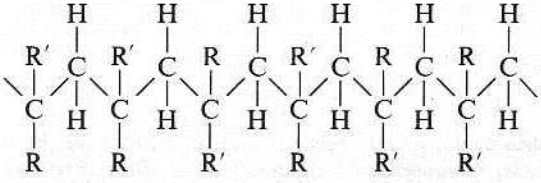
Existen complicaciones adicionales en la polimerización de monómeros vinílicos sustituidos como el $H_2C{=}CRR'$. En átomos de carbono alternados, hay dos posibilidades en la disposición de dos grupos R. Si dibujamos la cadena de carbonos en el plano perpendicular al plano del papel, los átomos unidos a cualquier átomo de carbono están por encima y por debajo de ese plano. Si todos los grupos R están encima del plano, y todos los grupos R', debajo, el polímero es *isotáctico* (Fig. 35.1). Si todos los grupos R alternan regularmente arriba y abajo, el polímero es *sindiotáctico*. Si el acomodo de los grupos R es aleatorio, el polímero es *atáctico*. Empleando catalizadores especiales se pueden sintetizar polímeros isotácticos y sindiotácticos, síntesis realizada por primera vez por G. Natta y K. Ziegler.



Polímero isotáctico



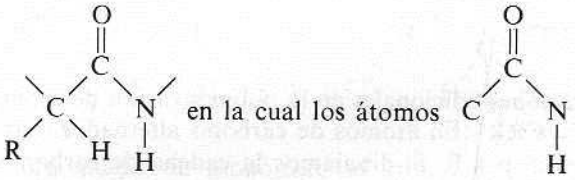
Polímero sindiotáctico



Polímero atáctico

Figura 35.1

La estructura primaria de un polímero describe la manera en que los átomos están enlazados covalentemente dentro de las moléculas. Existe una estructura secundaria que describe la conformación de la molécula completa. Por ejemplo, el polietileno lineal en el sólido cristalino consta de un esqueleto de carbonos en zigzag plano; estas cadenas en zigzag se empaquetan para formar el cristal. Pero en el polipropileno, que es el polietileno con un grupo metilo en átomos de carbono alternados, el efecto estérico del grupo metilo obliga a la molécula a adoptar una configuración helicoidal en lugar de la cadena en zigzag. Hay tres unidades monoméricas en una vuelta de la hélice. Con sustituyentes muy grandes, la hélice aumenta y puede incorporar 3,5 ó 4 unidades monoméricas en cada vuelta. Un ejemplo clásico de la estructura secundaria helicoidal es la hélice alfa (α) encontrada en proteínas (Fig. 35.2). La unidad peptídica en la proteína es



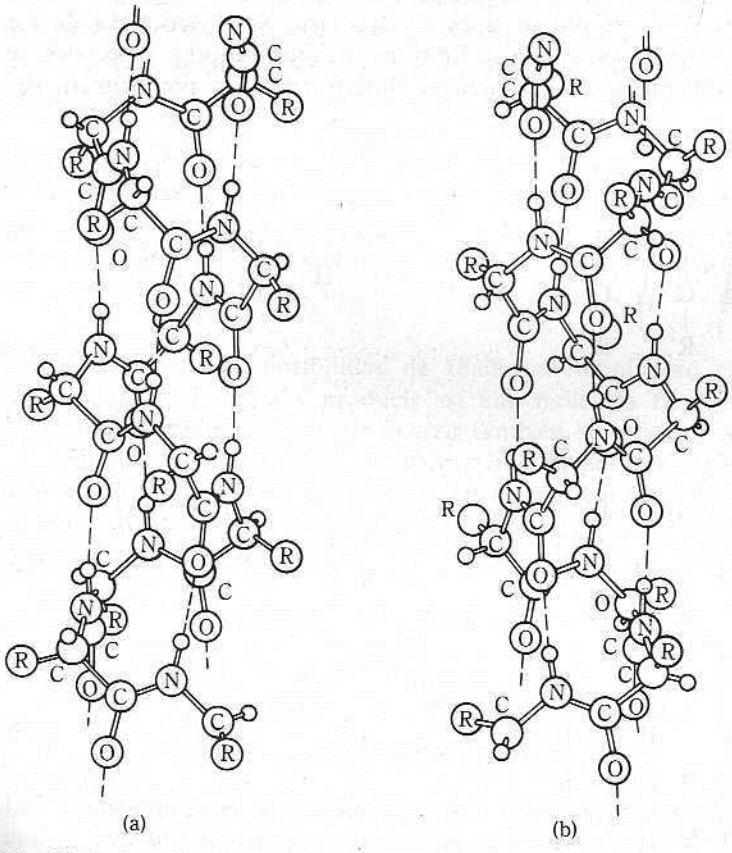


Fig. 35.2 Dos formas posibles de la hélice α. La hélice en (a) es una hélice izquierda, la hélice en (b) es una hélice derecha. Los residuos aminoácido tienen la configuración L en ambos casos. (De L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3.ª ed. Cornell University Press, Ithaca, Nueva York, 1960.)

están en un plano. Si la molécula está enrollada en una espiral, el grupo N—H está en posición de formar un enlace de hidrógeno con el átomo de oxígeno en el cuarto residuo que lo precede en la cadena polimérica.

Además de esta estructura secundaria, los polímeros poseen una estructura terciaria. En el caso de las proteínas, la estructura terciaria describe la forma en que la hélice se enreda alrededor de sí misma.

35.3 SOLUCIONES DE POLIMEROS

El proceso de disolución de un polímero suele ser lento. Con frecuencia, y en particular para redes poliméricas altamente entrecruzadas, la adición de un disolvente sólo hace que el polímero se hinche conforme el disolvente permea la matriz polimérica. Para otros polímeros, la disolución se efectúa en un periodo de tiempo prolongado después del proceso inicial de hinchazón. En general, las fracciones con menor masa molar son más solubles; esta propiedad puede emplearse para separar al polímero en fracciones de diferentes masas molares promedio.

Las interacciones entre soluto y disolvente son relativamente grandes comparadas con las interacciones entre moléculas más pequeñas. Como resultado, el comportamiento de las soluciones poliméricas, incluso muy diluidas, puede alejarse mucho del comportamiento ideal.

La configuración de un polímero en solución depende mucho del disolvente. En un «buen» disolvente existe una interacción más fuerte entre el disolvente y el polímero que entre disolvente y disolvente, o entre varios segmentos del polímero. El polímero se extiende en la solución (se desenrolla), según se ilustra en la figura 35.3(a).

En un disolvente pobre, los segmentos del polímero prefieren permanecer enlazados con otros segmentos de la molécula polimérica; de este modo, aunque se separa de otras moléculas en el sólido, la molécula se enreda sobre sí misma (Fig. 35.3b). Estas distintas conformaciones tienen enorme influencia en la viscosidad, por ejemplo. La viscosidad de una solución de grandes cadenas extendidas es mucho mayor que la de una solución que contenga a las moléculas enredadas.

La fase sólida de un polímero lineal, o de uno con ramificaciones no demasiado grandes, puede ser cristalina. Por ejemplo, el polietileno lineal sólido es principalmente cristalino, consta de regiones en las cuales la molécula lineal ha sido doblada cuidadosamente, como en la figura 35.4(a). Sin embargo, esas grandes moléculas pueden cometer con facilidad algunos errores, y aparecerán regiones desordenadas como en la figura 35.4(b) y (c). Los errores no difieren mucho en energía del arreglo perfectamente ordenado y, en consecuencia, aparecen con frecuencia. Sin embargo, como en el sólido existen regiones ordenadas podemos describirlo, cuando menos, como un material parcialmente cristalino.

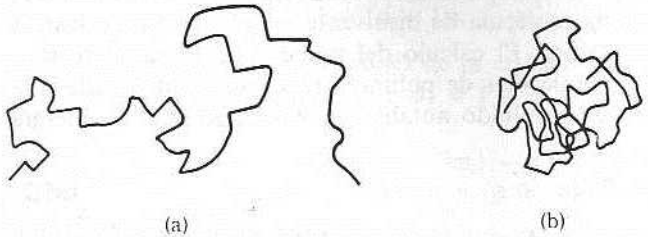


Fig. 35.3 Configuraciones de un polímero en distintos disolventes.
(a) Extendido en un buen disolvente. (b) Enrollado en un disolvente pobre.

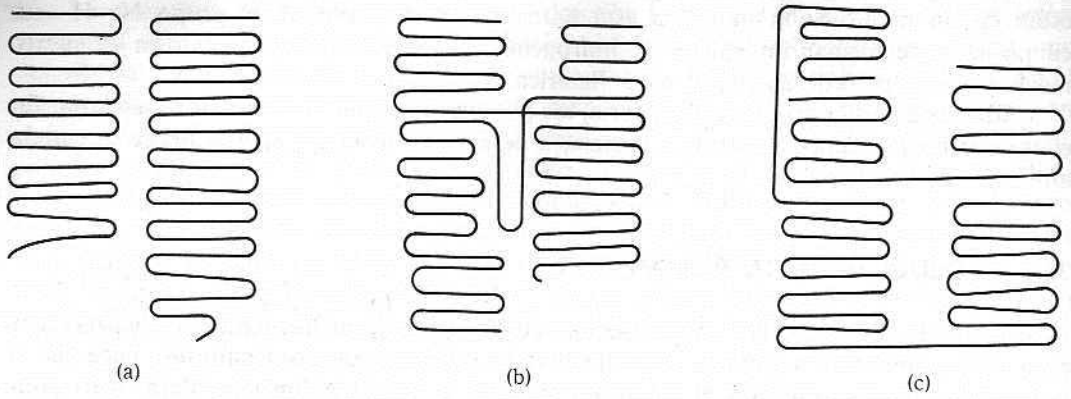


Fig. 35.4 (a) Regiones de cristalinidad para un polímero lineal. (b) y (c) Errores posibles.

35.4 LA TERMODINAMICA DE SOLUCIONES DE POLIMEROS

La ecuación para la energía de Gibbs de mezclado de cualquier solución está dada por

$$\Delta G_{\text{mez}} = \sum_i n_i(\mu_i - \mu_i^\circ),$$

en la cual μ_i° es el potencial químico del componente i puro. Si diferenciamos esta ecuación respecto a n_k manteniendo constantes T, p, y todos los demás n_i, obtenemos

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mez}}}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_{i\neq k}} = \mu_k - \mu_k^\circ + \sum_i n_i \frac{\partial(\mu_i - \mu_i^\circ)}{\partial n_k}.$$

Como la ecuación de Gibbs-Duhem exige que $\sum n_i\, d\mu_i = 0$, la suma es cero y tenemos

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mez}}}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_{i\neq k}} = \mu_k - \mu_k^\circ = RT \ln a_k. \tag{35.1}$$

Durante mucho tiempo, se creyó que si no había calor de mezclado en una mezcla su comportamiento sería ideal. Sin embargo, aunque el calor de mezclado sea cero, si existen diferencias importantes entre los volúmenes molares de los dos constituyentes, la mezcla no sería ideal.

Mediante la consideración del número de arreglos de moléculas de polímero y del disolvente en una malla, podemos calcular la entropía de la mezcla y, a partir de ésta, la energía de Gibbs (si suponemos algún valor para el calor de mezclado). En la figura 35.5 se muestra un modelo bidimensional simplificado de una molécula polimérica dispuesta en una malla. Suponemos que una molécula de disolvente ocupa un sitio, mientras que una molécula de polímero ocupa r sitios. El cálculo del número de maneras de acomodar N_1 moléculas de disolvente y N moléculas de polímero con r segmentos cada una nos da, después de suponer que $r \gg 1$, un resultado notablemente sencillo para la energía de Gibbs de mezclado:

$$\Delta G_{\text{mez}} = RT(n_1 \ln \phi_1 + n \ln \phi). \tag{35.2}$$

En esta ecuación, ϕ_1 y ϕ son las *fracciones volumétricas* de disolvente y polímero, respectivamente; n_1 y n son los números de moles correspondientes al disolvente y al polímero.

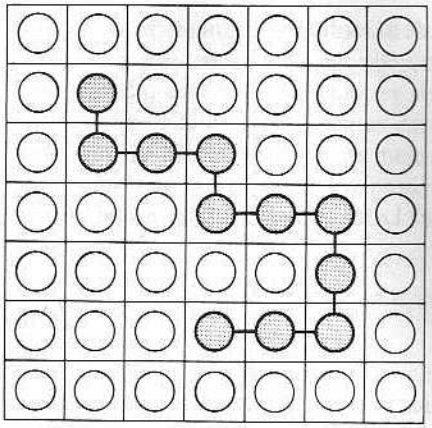


Fig. 35.5 Modelo de malla (esquemático bidimensional) para una molécula polimérica en solución. Los sitios no ocupados por segmentos del polímero están ocupados por moléculas de disolvente (una por sitio). (De T. L. Hill, *Introduction to Statistical Mechanics.* Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1960.)

Si la solución fuera ideal, la expresión para ΔG_{mez} hubiera sido

$$\Delta G_{\text{mez}} = RT[n_1 \ln x_1 + n \ln x].$$

Encontramos que el reemplazo de fracción mol por fracción volumétrica en los factores logarítmicos es suficiente para darnos una ecuación que puede empezar a representar el comportamiento de una solución polimérica.

Para obtener una expresión para $\ln a_1$, diferenciamos la ecuación (35.2) respecto a n_1, usando la relación de la ecuación (35.1), después de dividir entre RT, tenemos

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + n_1 \frac{\partial \ln \phi_1}{\partial n_1} + n \frac{\partial \ln \phi}{\partial n_1}. \tag{35.3}$$

Las fracciones volumétricas están definidas por

$$\phi_1 = \frac{n_1 \overline{V}_1^\circ}{n_1 \overline{V}_1^\circ + n\overline{V}^\circ} \qquad \text{y} \qquad \phi = \frac{n\overline{V}^\circ}{n_1 \overline{V}_1^\circ + n\overline{V}^\circ}. \tag{35.4}$$

en las cuales $\overline{V}_1^\circ$ y $\overline{V}^\circ$ son los volúmenes molares del disolvente puro y del polímero puro. Es conveniente definir la relación de volúmenes molares, $\rho \equiv \overline{V}^\circ/\overline{V}_1^\circ$. Entonces, la ecuación (35.4) se reduce a

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + n\rho} \qquad \text{y} \qquad \phi = \frac{n\rho}{n_1 + n\rho}. \tag{35.5}$$

Como $n_1 = n_t(1 - x)$ y $n = n_t x$, donde x es la fracción mol del polímero y n_t es el número total de moles, la ecuación (35.5) puede escribirse también como

$$\phi_1 = \frac{1 - x}{1 + (\rho - 1)x} \qquad \text{y} \qquad \phi = \frac{x\rho}{1 + (\rho - 1)x}. \tag{35.6}$$

Cuando empleamos las expresiones de la ecuación (35.5) para evaluar las derivadas de la ecuación (35.3), y recordamos que $\phi_1 = 1 - \phi$, la ecuación (35.3) se convierte en

$$\ln a_1 = \ln(1 - \phi) + \left(1 - \frac{1}{\rho}\right)\phi. \tag{35.7}$$

Como $\rho \gg 1$, entonces $1/\rho \ll 1$, y podemos escribir

$$\ln a_1 = \ln(1 - \phi) + \phi \qquad \text{o} \qquad a_1 = (1 - \phi)e^{\phi}. \tag{35.8}$$

Si comparamos la presión de vapor del disolvente sobre la solución, p_1, con la de la presión de vapor sobre el disolvente puro, p_1°, dado que $a_1 = p_1/p_1^\circ$, tenemos

$$\frac{p_1}{p_1^\circ} = (1 - \phi)e^{\phi}, \tag{35.9}$$

que es la ecuación de Flory para la presión de vapor. La ley de Raoult para la presión de vapor, si x es la fracción mol de soluto, es

$$\frac{p_1}{p_1^\circ} = (1 - x). \tag{35.10}$$

Podemos escribir de nuevo esto en función de ϕ ya que, usando la ecuación (35.6), encontramos que $1 - x = (1 - \phi)/[1 - (1 - 1/\rho)\phi]$; entonces, la ecuación (35.10) se convierte en

$$\frac{p_1}{p_1^\circ} = \frac{1 - \phi}{1 - (1 - 1/\rho)\phi}. \tag{35.11}$$

Las curvas marcadas con a, b y c de la figura 35.6 son gráficas de esta función para diferentes valores de ρ. Obsérvese que para valores muy grandes de ρ (esto es, a medida que $\rho \to \infty$), la ley de Raoult predice:

$$\frac{p_1}{p_1^\circ} = 1, \quad 0 \leq \phi < 1; \qquad \text{y} \qquad \frac{p_1}{p_1^\circ} = 0, \quad \phi = 1. \tag{35.12}$$

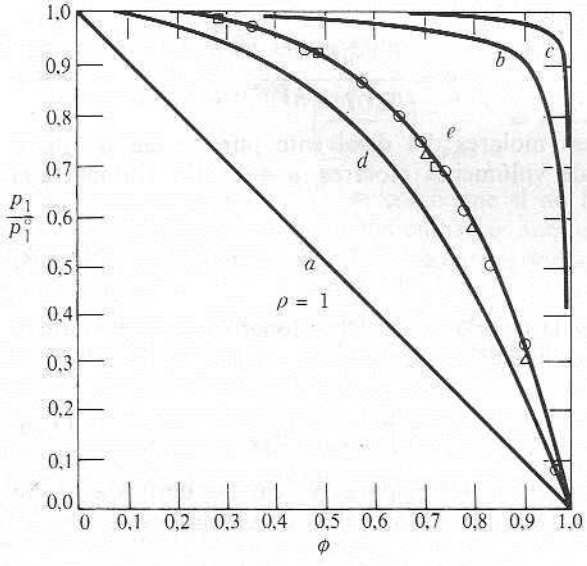


Fig. 35.6 Dependencia de p_1/p_1 de la fracción volumétrica del polímero. Las curvas *a*, *b* y *c* son la ley de Raoult [Ec. (35.11)] para $\rho = 1$, 100 y 1000, respectivamente. La curva *d* es la ecuación de Flory [Ec. (35.9)]. La curva *e* es la ecuación (35.14) con $w/kT = 0{,}38$. Los puntos experimentales son para el sistema poliestireno-tolueno: ○, 25 °C; △, 60 °C; □, 80 °C. (Adaptado de E. A. Guggenheim, *Mixtures*. Oxford University Press, Londres, 1952. Datos de Bawn, Freeman y Kamaliddin. *Trans Faraday Soc.* **46**, 677, 1950.)

La figura 35.6 muestra también los datos experimentales para el sistema poliestireno-tolueno a tres temperaturas diferentes. Obsérvese que no hay concordancia, ni siquiera aproximada, con las predicciones de la ley de Raoult, ni para $\rho = 1$ que no es razonable, ni para $\rho = 100$ que tampoco es razonable pero al menos está más cerca de la realidad. La ecuación de Flory es bastante mejor, pero de ninguna manera perfecta.

Si se añade a la ecuación un parámetro ajustable, w, puede obtenerse una concordancia muy grande con el experimento. Este término puede ser sumado a la ecuación (35.8) de la forma

$$\ln a_1 = \ln(1 - \phi) + \phi + \frac{w}{kT}\phi^2. \tag{35.13}$$

El parámetro, w, representa el exceso de energía de cohesión de los dos líquidos puros respecto a la mezcla. Entonces

$$\frac{p_1}{p_1^\circ} = (1 - \phi)e^{(\phi + w\phi^2/kT)}. \tag{35.14}$$

Esto se muestra como la curva e en la figura 35.6 ($w/kT = 0{,}38$).

Para obtener la expresión para la presión osmótica, usamos la ecuación (16.14) . Para adecuarla a la notación de este capítulo, cambiamos a por a_1 y $\overline{V}^\circ$ por $\overline{V}_1^\circ$; así, $\pi\overline{V}_1^\circ = -RT \ln a_1$. Si desarrollamos el logaritmo del lado derecho de la ecuación (35.7) en función de ϕ, y sumamos el nuevo término $(w/RT)\phi^2$, obtenemos

$$\ln a_1 = -\phi - \frac{1}{2}\phi^2 - \frac{1}{3}\phi^3 - \cdots + \left(1 - \frac{1}{\rho}\right)\phi + \frac{w}{RT}\phi^2,$$

$$\ln a_1 = -\frac{\phi}{\rho}\left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{w}{RT}\right)\rho^2\left(\frac{\phi}{\rho}\right) + \frac{\rho^3}{3}\left(\frac{\phi}{\rho}\right)^2 + \cdots\right]. \tag{35.15}$$

Empleando este valor para $\ln a_1$ en la expresión para la presión osmótica, obtenemos

$$\pi = \frac{RT}{\overline{V}_1^\circ}\left(\frac{\phi}{\rho}\right)\left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{w}{RT}\right)\rho^2\left(\frac{\phi}{\rho}\right) + \frac{\rho^3}{3}\left(\frac{\phi}{\rho}\right)^2 + \cdots\right]. \tag{35.16}$$

Las concentraciones de los polímeros suelen expresarse en función de la masa por unidad de volumen, $\tilde{c}_w$. Si M es la masa molar del polímero, tenemos

$$\tilde{c}_w = \frac{nM}{V}. \tag{35.17}$$

Pero, por la ecuación (35.5), $\phi = n\overline{V}^\circ/V = n\rho\overline{V}_1^\circ/V$; por tanto, $n/V = \phi/\rho\overline{V}_1^\circ$, y

$$\tilde{c}_w = \frac{M\phi}{\overline{V}_1^\circ\rho} \quad \text{o} \quad \frac{\phi}{\rho} = \frac{\overline{V}_1^\circ\tilde{c}_w}{M}. \tag{35.18}$$

Utilizando este valor de ϕ/ρ en la ecuación (35.16), tenemos

$$\pi = \frac{\tilde{c}_w RT}{M}\left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{w}{kT}\right)\frac{\rho^2\overline{V}_1^\circ}{M}\tilde{c}_w + \frac{\rho^3\overline{V}_1^{\circ 2}}{3M^2}\tilde{c}_w^2 + \cdots\right]. \tag{35.19}$$

En general, podemos escribir

$$\frac{\pi}{\tilde{c}_w} = \frac{RT}{M}(1 + \Gamma_2 \tilde{c}_w + \Gamma_3 \tilde{c}_w^2 + \cdots), \tag{35.20}$$

en la que Γ_2 y Γ_3 son funciones de la temperatura. La ecuación (35.20) es análoga a la ecuación para un gas no ideal. En la práctica, el término cuadrático suele ser despreciable y una gráfica de $(\pi/\tilde{c}_w)$ en función de $\tilde{c}_w$ extrapolada linealmente a $\tilde{c}_w = 0$, da RT/M como la ordenada en el origen (Fig. 35.7).

A partir de la ordenada en el origen obtenemos el valor de M:

$$\left(\frac{\pi}{\tilde{c}_w}\right)_0 = \frac{RT}{M}. \tag{35.21}$$

La medición de las propiedades coligativas es uno de los métodos clásicos para determinar la masa molar del soluto. Aunque todas estas propiedades han sido utilizadas en algún momento para medir la masa molar de un polímero, sólo el efecto osmótico es suficientemente grande como para ser útil en términos generales.

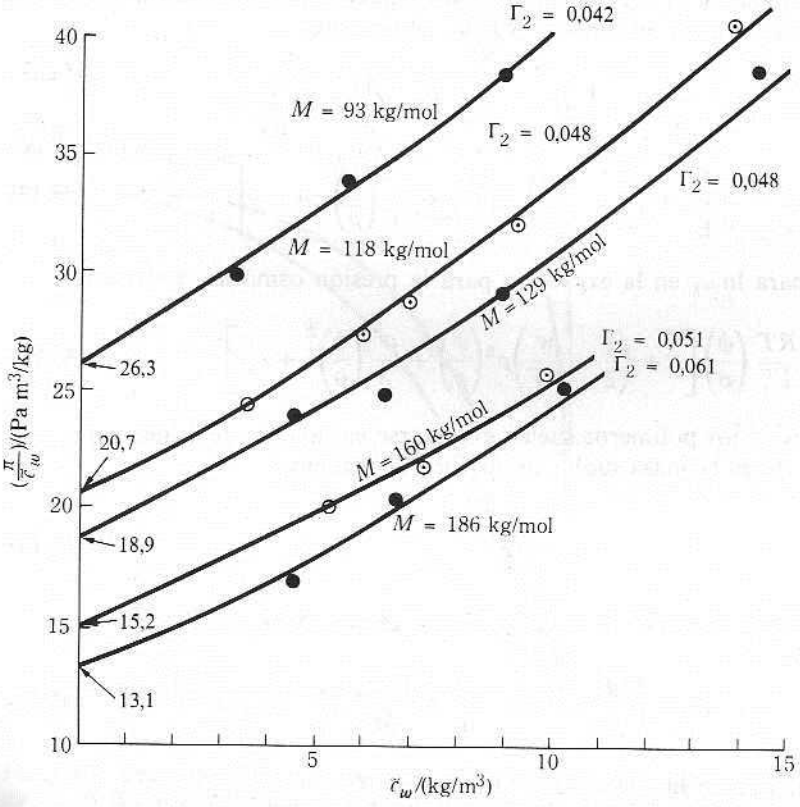


Fig. 35.7 Gráficas de $\pi/\tilde{c}_w$ *versus* $\tilde{c}_w$ para acetatos de polivinilo en benceno a 20°C. Los datos son de C. R. Masson y H. W. Melville, *J. Poly. Sci.* **4**, 337 (1949). Las curvas se han trazado utilizando la ecuación (35.20) con $\Gamma_3 = \frac{8}{3}\Gamma_2^2$; los valores para $(\pi/\tilde{c}_w)_0$ y Γ_2 se calcularon a partir de parámetros dados por T. G. Fox, Jr., P. J. Flory y A. M. Bueche, *J. A. C. S.* **73**, 285 (1951). (Las unidades para Γ_2 son m³/kg.)

■ **EJEMPLO 35.1** Si escogemos una solución que contiene 5 g de polímero por litro, entonces $\tilde{c}_w = 5$ kg/m^3; $RT \approx 2500$ J/mol a 25 °C. Si suponemos que $M = 25$ kg/mol, entonces, por la ecuación (35.21),

$$\pi = \frac{(2500 \text{ J/mol})(5 \text{ kg/m}^3)}{25 \text{ kg/mol}} \approx 500 \text{ Pa} = 0{,}005 \text{ atm}.$$

Esto correspondería a unos 4 mm de Hg o 50 mm de agua. Si el disolvente fuera menos denso que el agua, la columna de disolvente tendría una altura mayor.

La figura 35.8 muestra un osmómetro simple que tiene una membrana semipermeable (suele utilizarse una membrana de celulosa) sujeta al extremo de un cilindro ancho del que sale un tubo capilar. Después de llenarlo, la parte superior del aparato se sumerge en un recipiente que contiene disolvente, que a su vez se sumerge en un termostato. La comparación del nivel del líquido en el capilar que contiene la solución con el nivel del capilar sumergido en el disolvente, proporciona el valor de la presión osmótica.

Las mediciones se complican a menudo por la difusión de especies de bajo peso molecular a través de la membrana. Como consecuencia, los valores de M obtenidos por osmometría pueden ser sustancialmente mayores que aquellos medidos por otros métodos. Podemos mostrar que el valor de M obtenido es el promedio numeral de la masa molar, $\langle M \rangle_N$. (Véase Sec. 35.5 y Problema 35.6.)

Para el aumento de la temperatura de ebullición o la disminución del punto de congelación, tenemos

$$\ln a_1 = \frac{\Delta H^{\circ\theta}}{RT_0^2}. \tag{35.22}$$

Pero, utilizando la ecuación (35.18) para ϕ, podemos expresar la ecuación (35.15) en la forma

$$\ln a_1 = -\frac{\overline{V}_1^0}{M}\tilde{c}_w(1 + \Gamma_2\tilde{c}_w + \Gamma_3\tilde{c}_w^2 + \cdots).$$

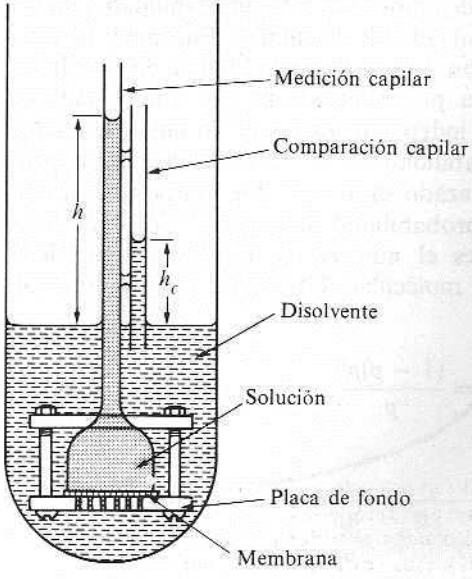


Fig. 35.8 Un osmómetro simple: $\Delta h = h - h_c$ es la altura interna corregida para elevación capilar. (De D. P. Shoemaker, C. W. Garland y J. I. Steinfeld. J. W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, 4.ª ed. McGraw-Hill, Nueva York, 1981.)

Usando el valor para $\ln a_1$ de la ecuación (35.22), tenemos

$$\frac{\theta}{\tilde{c}_w} = \frac{V_1^\circ RT_0^2}{M\Delta H^\circ}(1 + \Gamma_2\tilde{c}_w + \Gamma_3\tilde{c}_w^2 + \cdots). \tag{35.23}$$

La precisión en las mediciones de la temperatura difícilmente justifica el uso del factor de corrección que está entre paréntesis. Sin embargo, una gráfica de $\theta/\tilde{c}_w$ en función de $\tilde{c}_w$ proporciona un valor extrapolado de $(V_1^\circ RT_0^2/M\Delta H^\circ)$, del que puede calcularse M. Ya que los efectos son muy pequeños, la disminución del punto de congelación y el aumento del punto de ebullición no suelen utilizarse en las determinaciones de masas molares. Estas no pueden utilizarse en ningún caso si M es mayor que 10 kg/mol. Para benceno, por ejemplo, si $M = 10$ kg/mol, entonces $\theta = 0{,}0031$ K para una concentración de 1 g/100 ml = $= 10$ kg/m^3. La precisión de la medición es sólo de unos $\pm 0{,}001$ K.

35.5 MASAS MOLARES Y DISTRIBUCIONES DE LA MASA MOLAR

Una de las propiedades importantes de cualquier molécula polimérica es su masa molar. Es más, como los materiales poliméricos no constan de moléculas de la misma longitud, es importante conocer la distribución de la masa molar. Para ilustrar el cálculo típico de la distribución, escogemos un polímero lineal que puede ser producido por la condensación de un hidroxiácido para dar un poliéster. Supongamos que tenemos el monómero

$$\text{HO—(CH}_2)_n\text{—COOH},$$

que abreviamos como AB para simbolizar los dos grupos funcionales terminales. Entonces, si vemos a un polímero

$$\underset{1}{\text{AB—AB}}\underset{2}{\text{—AB—}}\cdots\text{A—B},$$

el enlace (—) indica que el grupo terminal B (un grupo COOH) está unido por un enlace éster al grupo terminal A (el OH) de otra molécula. Entonces, nos preguntamos cuál es la probabilidad de que el polímero contenga k unidades. Sea p la probabilidad de que un grupo terminal B se encuentre esterificado, y supongamos que esta probabilidad no depende de cuántas unidades AB están unidas a la unidad AB de interés. Entonces, la probabilidad de encontrar un enlace éster en la posición 1 es p, la probabilidad de que haya un enlace éster en la posición 2 es también p. La probabilidad de que ambos enlaces estén presentes es el producto de las probabilidades independientes, o p^2. Si hay k unidades en el polímero, hay $k - 1$ enlaces éster y la probabilidad es p^{k-1}. Sin embargo, la probabilidad de que un grupo terminal B no esté enlazado es $1 - p$. Por tanto, si la molécula ha de terminar después de $k - 1$ enlaces, la probabilidad debe ser $p^{k-1}(1 - p)$. Esta probabilidad debe ser igual a N_k/N, donde N_k es el número de moléculas que tiene k unidades de longitud y N es el número total de moléculas. Por tanto, la fracción mol, x_k, de k-meros, es

$$x_k = \frac{N_k}{N} = p^{k-1}(1 - p) = \frac{(1 - p)p^k}{p}. \tag{35.24}$$

El valor medio de k está dado por

$$\langle k\rangle = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} kN_k}{N}.$$

Si utilizamos N_k de la ecuación (35.24), la expresión se convierte en

$$\langle k \rangle = (1 - p) \sum_{k=1}^{\infty} k p^{k-1}. \tag{35.25}$$

La serie $\Sigma_{k=0}^{\infty} p^k = 1 + p + p^2 + \cdots$, es el desarrollo en serie de $1/(1 - p)$. Por tanto,

$$\sum_{k=0}^{\infty} p^k = \frac{1}{1 - p}. \tag{35.26}$$

Diferenciando en ambos lados, resulta

$$\sum_{k=1} k p^{k-1} = (1 - p)^{-2}. \tag{35.27}$$

Usando este resultado en la ecuación (35.25), obtenemos

$$\langle k \rangle = \frac{1}{1 - p}. \tag{35.28}$$

Cuanto mayor es el valor de p, la probabilidad del enlace, menor es el valor de $1 - p$ y, por tanto, mayor es el valor de $\langle k \rangle$. Si $\langle k \rangle = 50$, entonces $p = 1 - 1/50 = 0{,}98$; si $\langle k \rangle = 100$, entonces $p = 0{,}99$. Está claro que existirán altos grados de polimerización sólo cuando la probabilidad de enlace está muy cerca de la unidad (Fig. 35.9). Incluso con $p = 0{,}90$, $\langle k \rangle$ es sólo 10.

Para calcular el número total de unidades monoméricas, N_1, presentes en todas las especies, debemos multiplicar N_k por k; por tanto,

$$N_1 = \sum_{k=1}^{\infty} k N_k = N \langle k \rangle = \frac{N}{1 - p}.$$

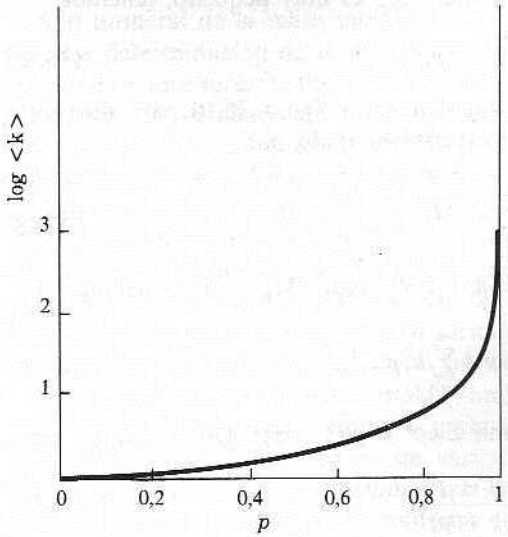


Fig. 35.9 Log $\langle k \rangle$ *versus* p.

En función de las unidades monoméricas presentes, como $N_k = Np^{k-1}(1 - p)$, tenemos

$$N_k = N_1 p^{k-1}(1 - p)^2. \tag{35.29}$$

La masa molar de un k-mero es

$$M_k = kM_1 + M_e, \tag{35.30}$$

en la que M_1 es la masa molar de la unidad de repetición y M_e es la masa de exceso debido a la presencia de los grupos terminales. Cuando k es grande, M_e puede despreciarse. El promedio numeral de masa molar, $\langle M \rangle_N$, está definido como

$$\langle M \rangle_N = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} N_k M_k}{N} = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} N_k kM_1 + M_e \sum_{k=1}^{\infty} N_k}{N}; \tag{35.31}$$

pero $\Sigma N_k = N$ y $\Sigma kN_k = \langle k \rangle N$, de manera que obtenemos

$$\langle M \rangle_N = \langle k \rangle M_1 + M_e = \frac{M_1}{1 - p} + M_e. \tag{35.32}$$

La masa total de este sistema está dada por

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{N_k M_k}{N_A} = \frac{N\langle M \rangle_N}{N_A} = \frac{N_1(1 - p)\langle M \rangle_N}{N_A},$$

así que la fracción másica de moléculas con k unidades es

$$w_k = \frac{N_k M_k}{\sum_{k=1}^{\infty} N_k M_k} = \frac{N_1 p^{k-1}(1 - p)^2(kM_1 + M_e)}{N_1(1 - p)\langle M \rangle_N} = \frac{p^{k-1}(1 - p)^2(kM_1 + M_e)}{M_1 + (1 - p)M_e}.$$

Despreciando M_e, que es despreciable excepto cuando $\langle k \rangle$ es muy pequeño, tenemos

$$w_k = kp^{k-1}(1 - p)^2. \tag{35.33}$$

La fracción másica como una función de k se muestra en la figura 35.10 para diferentes valores de p. El promedio másico de la masa molar está definido por

$$\langle M \rangle_w = \sum_{k=1}^{\infty} w_k M_k. \tag{35.34}$$

Usando la ecuación (35.33) para w_k, la ecuación (35.30) para M_k y despreciando M_e, obtenemos

$$\langle M \rangle_w = M_1(1 - p)^2 \sum_{k=1}^{\infty} k^2 p^{k-1}.$$

La ecuación (35.27) puede entonces escribirse como $\Sigma kp^k = p/(1 - p)^2$. Diferenciando para p, obtenemos

$$\sum_{k=1}^{\infty} k^2 p^{k-1} = \frac{1 + p}{(1 - p)^3}. \tag{35.35}$$

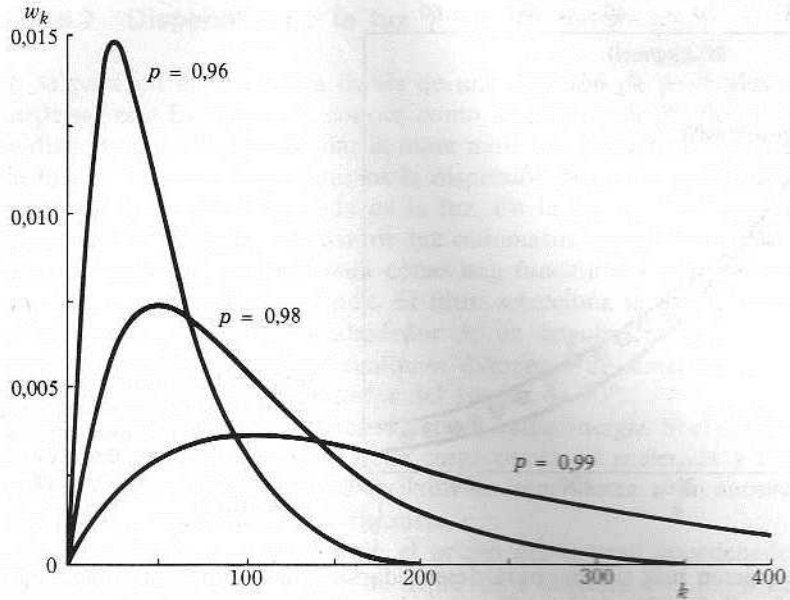


Fig. 35.10 Distribuciones de fracción másica calculadas con la ecuación (35.33) para varios valores de p.

Introduciendo este resultado en la expresión para $\langle M \rangle_w$, encontramos

$$\langle M \rangle_w = \frac{(1 + p)M_1}{(1 - p)}. \tag{35.36}$$

A partir de ésta, podemos calcular la relación

$$\frac{\langle M \rangle_w}{\langle M \rangle_N} = 1 + p. \tag{35.37}$$

Como $p \approx 1$, concluimos que el promedio másico de la masa molar es dos veces el promedio numeral de la masa molar.

La determinación de la distribución de masa molar en una muestra de polímero fue en tiempos una tarea tediosa. Por ejemplo, consideremos una solución de polímero en un disolvente. Si se añade un precipitante que disminuya la solubilidad del polímero, algo del polímero se precipita; el material con la masa molar más alta se precipita primero. La extracción del polímero precipitado y la adición de más precipitante, hace que se forme otro precipitado. De esta manera, el polímero disuelto se separa en fracciones, cuyas masas molares pueden entonces determinarse. Una comparación de la fracción másica en función del tamaño determinado de esta manera concuerda razonablemente con la hipótesis expresada por la ecuación (35.33): de que la probabilidad de formar un enlace éster no depende de cuantas uniones se hayan formado. La figura 35.11 muestra una distribución de masa molar determinada de esta forma, comparada con el cálculo de la ecuación (35.33).

La distribución de masa molar también puede determinarse por cromatografía de permeación gel. En este método, se pasa una solución de un polímero a través de un gel que contiene una red de poros de varios tamaños. Las moléculas pequeñas se difunden dentro de la red con más facilidad que las grandes. En consecuencia, las moléculas más grandes pasan a través de la columna con más rapidez que las pequeñas, que quedan

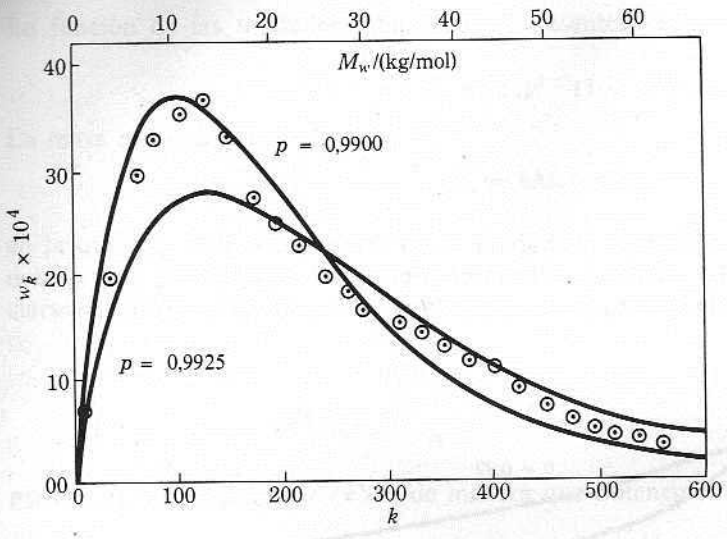


Fig. 35.11 Distribución de masa molar en el nailon. Las curvas están calculadas con la ecuación (35.33). Datos de G. B. Taylor, *J. A. C. S.* **69**, 636 (1947)

atrapadas en la red y requieren más tiempo para desenredarse. Este método es mucho más apropiado que el método clásico de precipitación descrito.

La distribución de masa molar también puede determinarse por ultracentrifugación, método que describiremos más adelante.

35.6 METODOS DE MEDICION DE MASAS MOLARES

35.6.1 Análisis de grupos terminales

Además de las mediciones de las propiedades coligativas para la determinación de la masa molar de un polímero discutidas en la sección 35.4, el análisis de grupos terminales es un método clásico que puede utilizarse para polímeros de baja masa molar. Si la masa molar no es muy grande ($< \sim 25\,000$), y si la molécula tiene grupos terminales reactivos que pueden combinarse con otro reactivo, la masa molar promedio puede determinarse químicamente. Por ejemplo, supongamos que el grupo terminal es un grupo ácido carboxílico suficiente como para ser titulado con NaOH. Si se necesitan n_k moles de NaOH para titular al k-mero, entonces el número total de moles de NaOH requeridos para titular la mezcla será n_b.

$$n_b = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{N_k}{N_A} = \frac{N}{N_A},$$

como cada mol de polímero requiere un mol de NaOH. La masa total de polímero en la muestra es

$$w = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{N_k M_k}{N_A} = \frac{N}{N_A} \langle M \rangle_N,$$

y el promedio numeral de masa molar es

$$\langle M \rangle_N = \frac{w}{n_b}, \tag{35.38}$$

donde tanto w como n_b son cantidades medidas.

*35.6.2 Dispersión de la luz

Si se pasa un haz de luz a través de una solución de partículas en suspensión, la luz se dispersa; este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh. A partir de la teoría de la dispersión podemos calcular la masa molar de la partícula y obtener algunas ideas sobre su forma. Primero, consideramos la dispersión por una partícula que es pequeña comparada con la longitud de onda de la luz. En la figura 35.12 se muestra un diagrama del experimento. Pasamos un haz de luz monocromática a través de la celda y medimos la intensidad de la luz dispersada como una función del ángulo de dispersión y como una función de la longitud de onda. El filtro selecciona la longitud de onda que se utilizará; el detector puede moverse alrededor de un ángulo centrado en la posición de 90°, de manera que puede medirse cualquier diferencia de simetría. La dispersión de partículas grandes no es simétrica alrededor del ángulo de 90°.

Cuando una carga eléctrica se acelera, radia energía. Si el campo eléctrico oscilante o un haz de luz actúa sobre la carga, la carga oscila, es acelerada y radia un haz de luz de la misma frecuencia. Esta carga oscilante es equivalente a un momento dipolar oscilatorio, una carga q desplazada una distancia x.

Considérese una carga q en el origen del sistema coordenado de la figura 35.13. El haz de luz incidente se mueve de izquierda a derecha a lo largo del eje z; suponemos que está polarizado y que su vector campo eléctrico oscila en la dirección x. Observamos en el punto P, mirando a lo largo de la línea desde P al origen, O. La componente del momento dipolar oscilante en el plano perpendicular a la línea de observación produce el campo eléctrico oscilante en P. Este campo, E_s, está dado por

$$E_s = -\frac{qa \operatorname{sen}\beta}{4\pi\epsilon_0 c^2 r}, \tag{35.39}$$

donde q es la carga acelerada, a es la magnitud del vector aceleración, sen β es la componente de a en el plano perpendicular a la línea de observación, c es la velocidad de la luz, r es la distancia desde P hasta el origen, y β es el ángulo entre el eje x y OP. El vector campo eléctrico del haz dispersado oscila en el plano que contiene al eje x y la línea de visión, OP. Si el campo eléctrico incidente desplaza la carga q una distancia x, el momento dipolar inducido, μ, es

$$\mu = qx = \alpha E_x, \tag{35.40}$$

en la que α es la polarizabilidad de la molécula. Entonces

$$x = \frac{\alpha}{q} E_x. \tag{35.41}$$

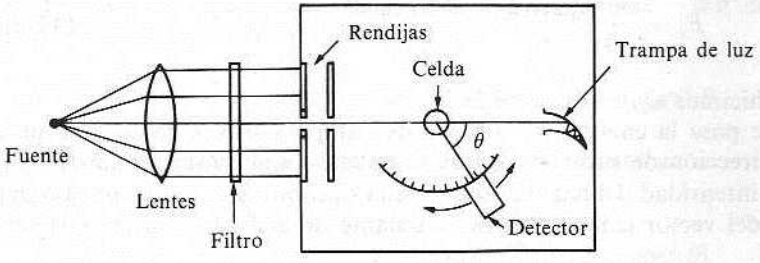


Fig. 35.12 Aparato para dispersión de luz (esquema).

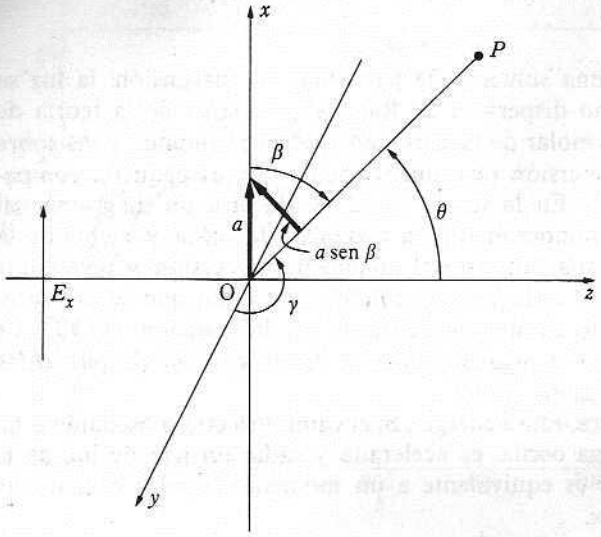


Fig. 35.13 Geometría para la derivación de la dispersión de la luz.

Si escribimos

$$E_x = E_x^0 \cos \omega t, \tag{35.42}$$

donde ω es la frecuencia angular, usando la ecuación (35.41), tenemos

$$x = \frac{\alpha}{q} E_x^0 \cos \omega t. \tag{35.43}$$

La aceleración está dada por

$$a = \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d^2}{dt^2}\left(\frac{\alpha}{q} E_x^0 \cos \omega t\right) = -\frac{\alpha}{q} \omega^2 E_x^0 \cos \omega t.$$

Por tanto,

$$a = -\frac{\alpha \omega^2 E_x}{q}. \tag{35.44}$$

Aplicando este valor de a en la ecuación (35.39), resulta

$$E_s = \frac{\alpha \omega^2 E_x \operatorname{sen} \beta}{4\pi \epsilon_0 c^2 r} = \frac{\pi \alpha E_x \operatorname{sen} \beta}{\epsilon_0 r \lambda^2}. \tag{35.45}$$

En la segunda expresión hicimos $\omega/c = 2\pi\nu/c = 2\pi/\lambda$.

La velocidad a la que pasa la energía por unidad de tiempo a través de un área unitaria perpendicular a la dirección de propagación es la potencia que pasa por unidad de área (watts/m^2). Esta es la intensidad del haz. La intensidad es proporcional al promedio del cuadrado de la amplitud del vector campo eléctrico oscilante de acuerdo con la ecuación

$$I_x = \epsilon_0 c \langle E_x^2 \rangle \tag{35.46}$$

y

$$I_\beta = \epsilon_0 c\langle E_s^2\rangle = \epsilon_0 c\left(\frac{\pi\alpha \operatorname{sen}\beta}{\epsilon_0 r\lambda^2}\right)^2 \langle E_x^2\rangle, \tag{35.47}$$

en la que I_x es la intensidad del haz incidente, I_β es la intensidad dispersada a lo largo del rayo OP. La cantidad $\langle E_x^2\rangle$ es el promedio del cuadrado del vector campo eléctrico. En la segunda expresión de la ecuación (35.47) hemos reemplazado el valor de E_s por su igual de la ecuación (35.45). La única cantidad del lado derecho de la ecuación (35.47) que ha de promediarse es E_x. Combinando estas dos últimas ecuaciones, tenemos

$$I_\beta = I_x\left(\frac{\pi\alpha}{\epsilon_0 r\lambda^2}\right)^2 \operatorname{sen}^2\beta. \tag{35.48}$$

Si el haz de luz incidente no estuviera polarizado y tuviera también una componente E_y en la dirección y, habría una contribución adicional a la intensidad dispersada a lo largo de OP dada por

$$I_\gamma = I_y\left(\frac{\pi\alpha}{\epsilon_0 r\lambda^2}\right) \operatorname{sen}^2\gamma, \tag{35.49}$$

en la que γ es el ángulo entre el eje y y el rayo OP. La intensidad dispersada total, I_θ, es la suma

$$I_\theta = I_\beta + I_\gamma \tag{35.50}$$

y

$$I_\theta = \left(\frac{\pi\alpha}{\epsilon_0 r\lambda^2}\right)^2 (I_x \operatorname{sen}^2\beta + I_y \operatorname{sen}^2\gamma). \tag{35.51}$$

La intensidad del haz incidente es $I_0 = I_x + I_y$. Si $I_x = I_y$, entonces $I_0 = 2I_x$. Cuando usamos estas relaciones, la ecuación para I_θ se reduce a

$$I_\theta = \tfrac{1}{2}I_0\left(\frac{\pi\alpha}{\epsilon_0 r\lambda^2}\right)^2 (\operatorname{sen}^2\beta + \operatorname{sen}^2\gamma). \tag{35.52}$$

Los ángulos β, γ y θ son los ángulos entre el rayo OP y los ejes x, y y z, respectivamente. Los cosenos de estos ángulos son los cosenos de dirección de la línea OP y satisfacen la relación

$$\cos^2\beta + \cos^2\gamma + \cos^2\theta = 1.$$

Empleando las identidades trigonométricas, $\cos^2\beta = 1 - \operatorname{sen}^2\beta$ y $\cos^2\gamma = 1 - \operatorname{sen}^2\gamma$ en esta ecuación y reordenando, obtenemos

$$\operatorname{sen}^2\beta + \operatorname{sen}^2\gamma = 1 + \cos^2\theta.$$

Aplicando este resultado en la ecuación (35.52), tenemos

$$I_\theta = \tfrac{1}{2}I_0\left(\frac{\pi\alpha}{\epsilon_0 r\lambda^2}\right)^2 (1 + \cos^2\theta). \tag{35.53}$$

Este es el flujo a través de un área unitaria de superficie en el extremo del rayo OP que yace a un ángulo θ del eje z. Si $d\Omega$ es la diferencial de ángulo sólido, entonces el elemento de área es $dA = r^2 d\Omega$ (Fig. 35.14), y la radiación total a través de dA es

$$I_\theta \, dA = r^2 I_\theta \, d\Omega.$$

Dividiendo entre $d\Omega$, obtenemos $r^2 I_\theta$, que es el flujo total a través de un ángulo sólido unitario:

$$r^2 I_\theta = \tfrac{1}{2} I_0 \left(\frac{\pi\alpha}{\epsilon_0 \lambda^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta). \tag{35.54}$$

Es importante observar que esta cantidad no depende de la distancia de P al centro de dispersión. Esta expresión es apropiada para la dispersión de una molécula. Multiplicamos esto por $N/V = \tilde{N}$, el número de moléculas por unidad de volumen, para obtener la dispersión por unidad de volumen del sistema. La relación de Rayleigh está definida por

$$R_\theta = \frac{r^2 I_\theta \tilde{N}}{I_0}. \tag{35.55}$$

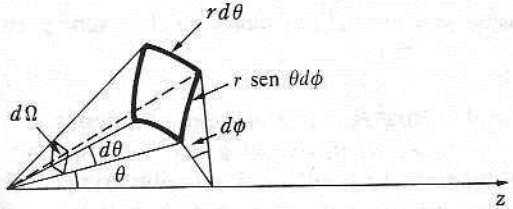
Usando la ecuación (35.54), obtenemos

$$R_\theta = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi\alpha}{\epsilon_0} \right)^2 \frac{\tilde{N}}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta). \tag{35.56}$$

La relación de Rayleigh es la fracción de energía incidente dispersada de la unidad de volumen de solución por unidad de ángulo sólido a un ángulo θ de la dirección de propagación.

Obsérvese que la fracción dispersada es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda. Esto significa que la intensidad de la luz azul dispersada (longitud de onda corta) es mucho mayor que la de la luz roja dispersada (longitud de onda larga). Esto explica el color azul del cielo durante el día y el rojizo del atardecer (sobre todo si hay algo, no mucho, de polvo en el aire). Al atardecer vemos al Sol a través de una larga sección de la atmósfera; la reducción en intensidad de la luz azul debida a la dispersión es mucho mayor (aproximadamente 16 veces mayor) que la de la luz roja; pasa el rojo, y el Sol aparenta ser rojo. Al observar una porción del cielo a cierto ángulo del Sol, vemos la luz dispersada, que es más azul que roja.

En el experimento de dispersión de la luz, midiendo la intensidad del haz incidente, I_0, y el haz dispersado, I_θ, obtenemos la relación de Rayleigh. Antes de poder utilizar esta



$$dA = r^2 \operatorname{sen} \theta \, d\theta \, d\phi$$
$$= r^2 d\Omega$$

Fig. 35.14 Geometría para el área de una capa esférica.

ecuación para determinar la masa molar, debemos tener la relación entre α y la masa molar. La obtenemos usando la ecuación (26.14), pero reemplazamos ϵ_r por n^2, el cuadrado del índice de refracción, y observamos que la polarizabilidad es la suma de dos contribuciones, $\tilde{N}_0\alpha_0$ del disolvente, y $\tilde{N}\alpha$ del soluto; esto es, replanteamos la ecuación (26.14) en la forma

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\tilde{N}_0\alpha_0 + \tilde{N}\alpha}{3\epsilon_0}. \tag{35.57}$$

En general, $n^2 \approx 1$, así que podemos escribir $n^2 + 2 \approx 3$; por tanto,

$$n^2 = 1 + \frac{\tilde{N}_0\alpha_0 + \tilde{N}\alpha}{\epsilon_0}. \tag{35.58}$$

Diferenciando respecto a $\tilde{c}_w$, donde $\tilde{N} = N_A\tilde{c}_w/M$, encontramos

$$2n\frac{dn}{d\tilde{c}_w} = \frac{\alpha}{\epsilon_0}\frac{d\tilde{N}}{d\tilde{c}_w} = \frac{\alpha N_A}{\epsilon_0 M}.$$

En el límite, a medida que $\tilde{c}_w = 0$, $n = n_0$, el índice de refracción del disolvente, y

$$\frac{\alpha}{\epsilon_0} = 2n_0\left(\frac{dn}{d\tilde{c}_w}\right)_0\frac{M}{N_A}. \tag{35.59}$$

Hemos tomado la pendiente límite de n en función de $\tilde{c}_w$, ya que $\tilde{c}_w$ es muy pequeña. Usando este resultado en la relación de Rayleigh, ecuación (35.56), encontramos

$$R_\theta = 2\pi^2 n_0^2\left(\frac{dn}{d\tilde{c}_w}\right)_0^2\frac{M\tilde{c}_w}{N_A\lambda^4}(1 + \cos^2\theta). \tag{35.60}$$

Definimos una constante de dispersión, K, como

$$K \equiv \frac{2\pi^2 n_0^2}{N_A\lambda^4}\left(\frac{dn}{d\tilde{c}_w}\right)_0^2 \tag{35.61}$$

y la ecuación (35.60) se convierte en

$$R_\theta = KM\tilde{c}_w(1 + \cos^2\theta). \tag{35.62}$$

Como la masa molar no es uniforme, debemos reemplazar $M\tilde{c}_w$ por $\Sigma M_k\tilde{c}_k$. Pero como $\tilde{c}_k = w_k\tilde{c}_w$, encontramos que $\Sigma M_k\tilde{c}_k = \Sigma M_k w_k\tilde{c}_w$. Como $\langle M\rangle_w = \Sigma w_k M_k$, se deduce que $\Sigma M_k\tilde{c}_k = \langle M\rangle_w\tilde{c}_w$. En consecuencia, es claro que este método mide el promedio másico de la masa molar. La constante K consta de factores conocidos o mensurables, tales como n_0, λ y $(dn/d\tilde{c}_w)_0$.

Si las partículas de polímero son suficientemente grandes comparadas con la longitud de onda de la luz, la dispersión no es ya simétrica alrededor de $\theta = 90°$, y debe introducirse un factor $P(\theta)$. Este factor explica la interferencia de la luz dispersada por las diferentes partes de la molécula, un efecto que depende de la forma de la molécula. Pueden alcanzarse algunas conclusiones acerca de la forma de la molécula si las mediciones se realizan con luz polarizada y se mide el cambio en la polarización del haz dispersado.

Otro uso de la fórmula de dispersión es en el cálculo de la turbidez de una solución. El método es similar al descrito para medir la absorbancia de una solución. La intensidad

de la luz se mide después de haber pasado por una solución diluida de un material polimérico; la longitud de onda usada no debe ser absorbida por ningún componente de la solución. Por tanto, la disminución de la intensidad se debe en su totalidad a la luz dispersada (Fig. 35.15).

La turbidez, τ, está definida como

$$\tau = \lim_{\Delta x = 0} \frac{-\Delta I}{I \Delta x} = -\frac{dI}{I dx}. \tag{35.63}$$

La integración de esta ecuación da

$$I = I_0 e^{-\tau x}, \tag{35.64}$$

una ecuación análoga a la correspondiente a la absorbancia de una solución. El efecto de dispersión es tan pequeño que no es posible, en la práctica, medir la disminución de la intensidad del haz transmitido. Sin embargo, podemos realizar la turbidez con la relación de Rayleigh y calcularla midiendo la intensidad de la luz dispersada a un ángulo de 90°.

Consideremos el elemento de volumen cúbico (encerrado por las líneas discontinuas de la Fig. 35.15) que tiene de lado una longitud Δx y un volumen $(\Delta x)^3$. El haz que entra por la cara de la izquierda y el que sale por la cara de la derecha tienen intensidades I e $I + \Delta I$, respectivamente. Como la intensidad es el flujo de energía por segundo por metro cuadrado (watts/metro^2), los flujos de energía hacia adentro y hacia afuera del elemento cúbico son las intensidades multiplicadas por el área de la cara.

$$\text{Flujo de energía hacia adentro} = I(\Delta x)^2. \tag{35.65}$$

$$\text{Flujo de energía hacia afuera} = (I + \Delta I)(\Delta x)^2. \tag{35.66}$$

La energía dispersada por el elemento de volumen por unidad de ángulo sólido es IR_θ multiplicado por el volumen

$$\text{Energía dispersada/estereorradián} = IR_\theta(\Delta x)^3. \tag{35.67}$$

Usando R_θ de la ecuación (35.62), esto se convierte en

$$\text{Energía dispersada/estereorradián} = IKM\tilde{c}_w(1 + \cos^2\theta)(\Delta x)^3.$$

Si multiplicamos esta cantidad por el elemento de ángulo sólido, $d\Omega = \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi$ estereorradianes, e integramos para todos los valores de θ y ϕ, obtenemos la energía dispersada total. La energía dispersada es igual a la diferencia entre el flujo de energía hacia adentro menos el flujo de energía hacia afuera. Por tanto,

$$I(\Delta x)^2 - (I + \Delta I)(\Delta x)^2 = IKM\tilde{c}_w(\Delta x)^3 \int_0^{\pi} (1 + \cos^2\theta)\operatorname{sen}\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi. \tag{35.68}$$

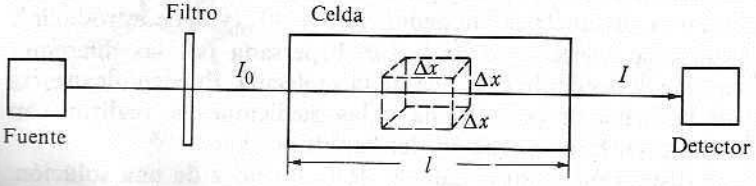


Fig. 35.15 Aparato para medir la turbidez.

La integral sobre θ es igual a $\frac{8}{3}$ y sobre ϕ es igual a 2π. Entonces, después de dividir entre $I(\Delta x)^3$, obtenemos

$$-\frac{\Delta I}{I\Delta x} = \tfrac{16}{3}\pi K M \tilde{c}_w. \tag{35.69}$$

Comparando ésta con la ecuación (35.63), encontramos que

$$\tau = \tfrac{16}{3}\pi K M \tilde{c}_w, \tag{35.70}$$

que también puede escribirse, según las ecuaciones (35.62) y (35.56), como

$$\tau = \frac{8\pi^3}{3}\left(\frac{\alpha}{\epsilon_0}\right)^2 \frac{\tilde{N}}{\lambda^4} \tag{35.71}$$

o bien

$$\tau = \frac{16\pi R_\theta}{3(1 + \cos^2\theta)}. \tag{35.72}$$

Hay que recordar que a partir de la medición de R_θ podemos calcular τ, o a partir de la medición de τ podemos obtener $R_\theta/(1 + \cos^2\theta)$. Debido a que el tamaño de las partículas puede ser comparable con la longitud de onda de la luz, debemos utilizar una ecuación «no ideal», como

$$\frac{\tilde{c}_w}{\tau} = \left(\frac{\tilde{c}_w}{\tau}\right)_0 (1 + 2\Gamma_2 \tilde{c}_w + \tfrac{3}{4}\Gamma_2^2 \tilde{c}_w^2 + \cdots).$$

La fundamentación de esta ecuación se encuentra en las diferentes interacciones entre las moléculas de polímero, similares a las interacciones entre las moléculas de un gas no ideal. El valor de τ se mide como una función de $\tilde{c}_w$ y $\tilde{c}_w/\tau$ graficada como una función de $\tilde{c}_w$. La ordenada en el origen en $\tilde{c}_w = 0$ proporciona el valor del promedio másico de la masa molar:

$$\left(\frac{\tilde{c}_w}{\tau}\right)_0 = \frac{3}{16\pi K \langle M \rangle_w}. \tag{35.73}$$

*35.6.3 Sedimentación; la ultracentrífuga

Considérese una partícula de masa m cayendo en un campo gravitatorio a través de un medio viscoso. La fuerza gravitacional se opone a la fuerza inercial, $ma = m(dv/dt)$, y la fuerza de fricción, que es proporcional a la velocidad de la partícula. Equilibrando estas fuerzas tenemos

$$m\frac{dv}{dt} + fv = mg \tag{35.74}$$

o bien

$$\frac{dv}{dt} = g - \frac{f}{m}v. \tag{35.75}$$

Si no hubiera fricción, $dv/dt = g$, y la velocidad v, aumentaría linealmente con el tiempo.

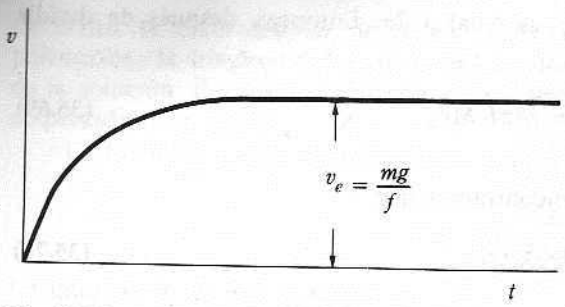


Fig. 35.16 Velocidad de una partícula con retardo de fricción.

Si ahora introducimos el término fv, encontramos que este término aumenta conforme aumenta la velocidad pero que, a su vez, dv/dt disminuye. Por último, v llega a alcanzar un valor suficientemente grande como para que la velocidad no cambie con el tiempo. Esta es la velocidad final de la partícula, v_e, y se obtiene a partir de la ecuación, haciendo $dv/dt = 0$. Este comportamiento se muestra en la figura 35.16; podemos escribir

$$v_e = \frac{mg}{f}. \tag{35.76}$$

Si pudiéramos medir v_e y f, tendríamos un método para determinar m. En el campo gravitatorio normal v_e es demasiado pequeña para ser medida, aun para macromoléculas. Sin embargo, la velocidad de sedimentación de una macromolécula puede medirse en la ultracentrífuga.

La ultracentrífuga tiene un rotor que puede trabajar a velocidades del orden de 1000 revoluciones por segundo. Si se coloca en este rotor un tubo que contiene una solución de macromoléculas, la fuerza centrífuga, F, que actúa sobre la molécula es

$$F = \frac{mv^2}{r}, \tag{35.77}$$

en la que m es la masa y r la distancia de la molécula desde el eje de rotación. Si ν es el número de revoluciones por segundo, la velocidad angular es $\omega = 2\pi\nu$ y la velocidad lineal es $v = \omega r$. Entonces, la fuerza centrífuga se convierte en

$$F = m\omega^2 r.$$

Si el volumen específico (el volumen por unidad de masa) de la molécula es $\bar{v}$, el volumen desplazado por la molécula es $m\bar{v}$ y la masa de disolvente desplazado es $m\bar{v}\rho$, si ρ es la densidad del disolvente. Por tanto, la masa efectiva de la partícula suspendida en el disolvente es $m - m\bar{v}\rho = m(1 - \bar{v}\rho)$. La fuerza centrífuga que actúa sobre la partícula es $F = m(1 - \bar{v}\rho)\omega^2 r$. Haciendo esto igual a la fuerza de fricción, obtenemos

$$m(1 - \bar{v}\rho)\omega^2 r = f\frac{dr}{dt}. \tag{35.78}$$

Como la partícula se mueve en la dirección radial, la velocidad es dr/dt. Si suponemos que f es indepediente de r, podemos escribir

$$\frac{1}{\omega^2 r}\frac{dr}{dt} = \frac{m(1 - \bar{v}\rho)}{f} = s. \tag{35.79}$$

En la primera aproximación suponemos que f no depende de la concentración. Entonces s es una constante llamada constante de sedimentación. El valor de s se obtiene integrando la ecuación (35.79) entre (r_1, t_1) y (r_2, t_2). Se tiene

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \omega^2 s(t_2 - t_1)$$

o bien

$$s = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\omega^2(t_2 - t_1)}. \tag{35.80}$$

La celda en el rotor tiene la forma de cuña (Fig. 35.17). Cuando el rotor gira, la macromolécula se mueve hacia afuera dejando atrás el disolvente puro. Se establece una frontera móvil entre la solución y el disolvente. La posición de la frontera puede detectarse por la diferencia en el índice de refracción entre las dos partes de la celda. Utilizando mediciones de las posiciones r_1 y r_2 en los tiempos t_1 y t_2, podemos calcular el valor de s con la ecuación (35.80). De otra forma, si se grafica $\ln r$ en función de t, obtenemos el valor de s a partir de la pendiente.

La masa molar puede obtenerse a partir de s, usando la ecuación (35.79):

$$M = \frac{N_A f s}{(1 - \bar{v}\rho)}. \tag{35.81}$$

La dificultad está en que el coeficiente de fricción, f, puede ser desconocido. Si las partículas son esféricas, entonces, por la ley de Stokes, $f = 6\pi\eta a$, donde η es el coeficiente de viscosidad del disolvente y a el radio de la macromolécula. El problema se reduce entonces a determinar el radio de la macromolécula.

Es posible establecer una relación entre el coeficiente de fricción, f, y el coeficiente de difusión de la macromolécula. Consideremos una solución que contiene las macromoléculas en equilibrio en un campo gravitacional que actúa en la dirección negativa de z. Las moléculas se mueven hacia abajo con la velocidad final, $v_e = mg/f$. Por la ley general de transporte [Ec. (30.11)], el número de moléculas que se mueven a través de un área

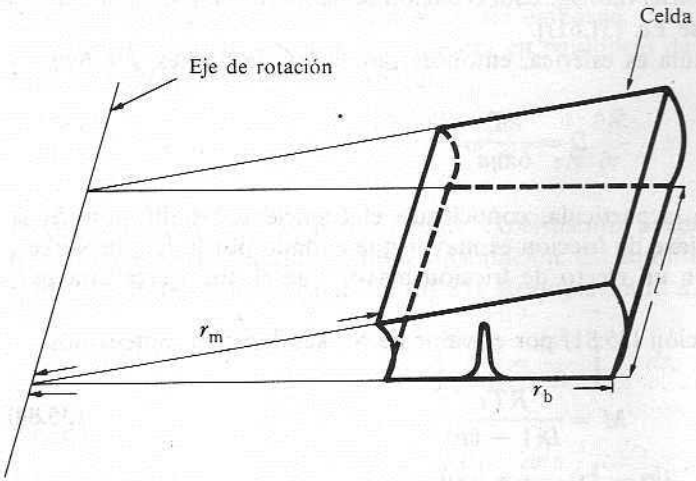


Fig. 35.17 Celda en forma de cuña para ultracentrifugación.

unitaria por unidad de tiempo es el número por unidad de volumen, $\tilde{N}$, multiplicado por la velocidad. Por tanto,

$$j_{\text{abajo}} = \tilde{N}v_e = \frac{mg\tilde{N}}{f}.$$

Cuando el sistema se encuentra en equilibrio de sedimentación, este flujo hacia abajo debido a la gravedad es equilibrado por el flujo de difusión hacia arriba dado por la ley de Fick [Ec. (30.5)],

$$j_{\text{arriba}} = -D\frac{\partial \tilde{N}}{\partial z},$$

en la que D es el coeficiente de difusión de la macromolécula. Haciendo los dos flujos iguales, obtenemos

$$\frac{mg\tilde{N}}{f} = -D\frac{\partial \tilde{N}}{\partial z}. \tag{35.82}$$

Esta ecuación puede integrarse directamente para dar

$$\tilde{N} = \tilde{N}_0 e^{-mgz/Df}.$$

Pero en un campo gravitacional, la distribución de Boltzmann [Ec. (2.44)] requiere que

$$\tilde{N} = \tilde{N}_0 e^{-mgz/kT}.$$

Comparando estas dos ecuaciones, se muestra que

$$D = \frac{kT}{f}. \tag{35.83}$$

Esta es la ecuación de Stokes-Einstein, que relaciona el coeficiente de difusión y el coeficiente de fricción. Aunque hemos obtenido esta relación utilizando un campo gravitacional, es correcta para cualquier campo conservatorio. Esta ecuación se ha establecido de una manera diferente en el capítulo 31 [véase Ec. (31.61)].

Si suponemos que la partícula es esférica, entonces por la ley de Stokes, $f = 6\pi\eta a$, y

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a}.$$

Podemos estimar a, el radio de la partícula, conociendo el coeficiente de difusión. Si la partícula no es esférica, el coeficiéne de fricción es mayor que el dado por la ley de Stokes; las partículas no esféricas ejercen un efecto de fricción mayor que el que ejerce una partícula esférica equivalente.

Reemplazando f en la ecuación (35.81) por el valor de Stokes-Einstein, obtenemos

$$M = \frac{RTs}{D(1 - \bar{v}\rho)}. \tag{35.84}$$

Esta es la ecuación de Svedberg para la masa molar. Si se tiene a la mano un valor

independiente de D, las mediciones de s bastan para determinar M. Más adelante mostraremos que el valor de D/s puede obtenerse a partir de un experimento de ultracentrifugación.

Si consideramos el movimiento de las partículas en un campo centrífugo a través de un elemento de la celda entre las posiciones r y $r + dr$, entonces, para el flujo a través de un área unitaria por unidad de tiempo en la dirección radial en la posición r, tenemos

$$j = v_r\tilde{N} - D\frac{\partial\tilde{N}}{\partial r}.$$

La velocidad v_r es la velocidad radial de las partículas debido al campo centrífugo (véase Fig. 35.17). Por tanto, por la ley general de transporte [Ec. (30.11)], el flujo es $v_r\tilde{N}$. Por la ecuación (35.79), $v_r = dr/dt = \omega^2 sr$, así que la expresión para j se convierte en

$$j = \omega^2 sr\tilde{N} - D\frac{\partial\tilde{N}}{\partial r}. \tag{35.85}$$

El segundo término, $-D(\partial\tilde{N}/\partial r)$, es el flujo de difusión en la dirección radial. Las condiciones de frontera requieren que el flujo sea cero en la parte superior de la solución (en el menisco) y en la parte inferior. Haciendo $j = 0$ en la ecuación (35.85), tenemos

$$\omega^2 sr_m\tilde{N}_m = D\left(\frac{\partial\tilde{N}}{\partial r}\right)_m \qquad \text{y} \qquad \omega^2 sr_b\tilde{N}_b = D\left(\frac{\partial\tilde{N}}{\partial r}\right)_b,$$

en la que los subíndices m y b designan los valores en el menisco y en la parte inferior de la celda, respectivamente. Como estamos interesados en s/D, estas ecuaciones deben escribirse en la forma

$$\frac{\omega^2 s}{D} = \frac{1}{r_m\tilde{N}_m}\left(\frac{\partial\tilde{N}}{\partial r}\right)_m = \frac{1}{r_b\tilde{N}_b}\left(\frac{\partial\tilde{N}}{\partial r}\right)_b. \tag{35.86}$$

A partir de los patrones ópticos usuales producidos, pueden obtenerse $\tilde{N}$ y $\partial\tilde{N}/\partial r$. Como r_m y r_b son fáciles de medir, puede calcularse s/D usando la ecuación (35.86). En tal caso, podemos obtener M a partir de la ecuación de Svedberg. Las condiciones [Ec. (35.86)] deben ser corrrectas en todo momento; sin embargo, cuando el sistema alcanza un estado estacionario, esto es, cuando se encuentra en equilibrio de sedimentación, el flujo debe ser cero en todas partes, de manera que

$$\omega^2\frac{s}{D} = \frac{1}{r\tilde{N}}\frac{\partial\tilde{N}}{\partial r} \tag{35.87}$$

es correcta para todo valor de r. Este experimento puede requerir dos o tres días para que se establezca el equilibrio de sedimentación. En equilibrio, podemos calcular s/D y, por tanto, M, integrando la ecuación (35.87). Reemplazando $d\tilde{N}/\tilde{N}$ por dc/c, obtenemos

$$\int_{c_1}^{c_2}\frac{dc}{c} = \frac{\omega^2 s}{D}\int_{r_1}^{r_2} r\,dr,$$

que da

$$\ln\frac{c_2}{c_1} = \frac{\omega^2 s}{2D}(r_2^2 - r_1^2) \tag{35.88}$$

o, usando la ecuación de Svedberg para s/D,

$$M = \frac{2RT}{\omega^2(1 - \bar{v}\rho)} \frac{\ln(c_2/c_1)}{(r_2^2 - r_1^2)}. \tag{35.89}$$

Esta ecuación proporciona el promedio másico de la masa molar. Podemos deducirla exclusivamente utilizando la distribución de Boltzmann para el campo potencial centrífugo. Puede mostrarse que la relación D/s depende de la concentración, debido a la no idealidad de las soluciones, a través de una relación similar a la ecuación (35.20).

$$\frac{D}{s} = \frac{RT}{M(1 - \bar{v}\rho)} (1 + 2\Gamma_2\tilde{c}_w + \tfrac{3}{4}\Gamma_2^2\tilde{c}_w^2). \tag{35.90}$$

Si graficamos D/s en función de $\tilde{N}$ y extrapolamos a $\tilde{N} = 0$, obtenemos la masa molar

$$M = \frac{RT}{\left(\frac{D}{s}\right)_0 (1 - \bar{v}\rho)}. \tag{35.91}$$

35.6.4 Mediciones de viscosidad

La presencia de un polímero en un disolvente suele dar como resultado un aumento grande de la viscosidad de la solución aun a bajas concentraciones. Este efecto depende fuertemente de la concentración y del disolvente. En un disolvente pobre, la molécula de cadena larga se encuentra enrollada en su mayor parte; en un buen disolvente, la molécula puede encontrarse desenrollada y alargada. Ambas configuraciones producen cambios grandes en la viscosidad de la solución. A medida que aumenta la masa molar, el efecto de viscosidad aumenta. La medición de la viscosidad es quizá la forma más simple de obtener un valor para la masa molar de una macromolécula.

La viscosidad de una solución y la del disolvente puro se miden en un viscosímetro capilar de precisión. La viscosidad específica, η_e, se define como

$$\eta_e = \frac{\eta_{\text{solución}} - \eta_{\text{disolvente}}}{\eta_{\text{disolvente}}} = \eta_r - 1, \tag{35.92}$$

en la que la viscosidad relativa, η_r, es la relación entre la viscosidad de la solución y la viscosidad del disolvente puro. La viscosidad específica es la contribución relativa del polímero a la viscosidad de la solución.

Si dividimos η_e entre la concentración del polímero, $\tilde{c}_w$, obtenemos una cantidad que aumenta con la concentración. Las mediciones de η se realizan como una función de la concentración y se grafica $\eta_e/\tilde{c}_w$ en función de la concentración. La curva es aproximadamente lineal y se extrapola a $\tilde{c}_w = 0$ para obtener la viscosidad intrínseca, $[\eta]$.

$$[\eta] = \lim_{\tilde{c}_w = 0} \left(\frac{\eta_e}{\tilde{c}_w}\right). \tag{35.93}$$

Por tanto,

$$\left(\frac{\eta_e}{\tilde{c}_w}\right) = [\eta] + b\tilde{c}_w, \tag{35.94}$$

en la que b es una constante. Empíricamente se encuentra que la viscosidad intrínseca depende de la masa molar según la fórmula

$$[\eta] = KM^a. \tag{35.95}$$

Determinamos los valores de las constantes empíricas K y a, graficando $\log_{10}[\eta]$ en función de $\log_{10} M$ para un par polímero-disolvente dado, usando mediciones de fracciones conocidas de M. Cuando conocemos K y a para el par polímero-disolvente, podemos determinar con facilidad la masa molar de cualquier muestra de polímero a partir del valor medido de la viscosidad intrínseca. La unidad utilizada comúnmente para c_w en estas ecuaciones es g/100 ml = g/dl.

PREGUNTAS

35.1 Descríbase qué se entiende por estructura primaria, secundaria y terciaria de un polímero.

35.2 ¿Por qué el término de energía de cohesión de la ecuación (35.14) depende del *cuadrado* de ϕ?

35.3 Utilícese la ecuación (35.24) para discutir por qué se requiere una probabilidad de unión muy alta para altos grados de polimerización.

35.4 Dése un argumento cualitativo corto para la dependencia de λ^{-4} de la dispersión de Rayleigh teniendo en cuenta a) la dependencia de la intensidad dispersada en el campo dispersado y b) la dependencia del campo dispersado de la aceleración de la carga inducida por un campo incidente.

35.5 La difusión se lleva a cabo porque existe un gradiente de concentración; la sedimentación se debe a un campo centrífugo. ¿Por qué la relación del coeficiente de transporte s/D depende sólo de cantidades que no son de transporte?

35.6 Descríbase cómo la transición de un disolvente pobre a un buen disolvente debe afectar a la constante de difusión de un polímero.

PROBLEMAS

35.1 Si el promedio numeral de la masa molar de una muestra de polímero es 45 kg/mol, ¿cuál es la probabilidad de que una unidad monomérica dada sea un grupo terminal?

35.2 Considérese una mezcla de polímeros compuesta de 5 moléculas de masa molar 1 kg/mol, 5 moléculas de masa molar 2 kg/mol, 5 moléculas de masa molar 3 kg/mol y 5 moléculas de masa molar 4 kg/mol.

a) Calcúlese el promedio numeral de la masa molar.
b) Calcúlese el promedio másico de la masa molar.

35.3 Usando 0,903 g/cm^3 para la densidad del poliestireno, una masa molar de 50 kg/mol, y 0,867 g/cm^3 para la densidad del tolueno, calcúlese la entropía de mezclado a partir de la ecuación (35.2) para valores de $\phi = 0$; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8, y 1,0. Grafíquese ΔS_{mez} en función de ϕ. ¿A qué valores de fracción mol corresponden estos valores de ϕ?

35.4 Calcúlese la presión osmótica de una solución de 1,5 g de albúmina serum bovina en 500 ml de agua a 25 °C; M = 66,5 kg/mol.

35.5 Una solución de poliestireno en tolueno a 25 °C presenta las presiones osmóticas siguientes:

c_w/(g/100 cm^3)	0,155	0,256	0,293	0,380	0,538
π/Pa	16	28	32	46	76

Grafíquese $\pi/\tilde{c}_w$ en función de $\tilde{c}_w$ y determínese el valor de la masa molar promedio a partir del valor de $\pi/\tilde{c}_w$ extrapolado a $\tilde{c}_w = 0$. Usando los datos del problema 35.3, cálculese w.

35.6 En soluciones diluidas, la presión osmótica está dada por $\pi = (\Sigma N_k/N_A)(RT/V)$, en la que ΣN_k es el número total de moléculas. Muéstrese que según la ecuación (35.31), la definición de $\langle M\rangle_N$ puede escribirse como $\pi = (wRT/V)/\langle M\rangle_N$, donde w es la masa total y $\langle M\rangle_N$ es el promedio numeral de la masa molar.

35.7 Calcúlese la presión de vapor relativa de una solución que consta de 2 g de poliestireno ($M = 50$ kg/mol) y 100 g de tolueno. La densidad del poliestireno es 0,903 g/cm^3 y la del tolueno 0,867 g/cm^3. Compárense las predicciones de la ley de Raoult, la ecuación de Flory y la ecuación de Flory modificada por la adición del parámetro de energía [Ec. (35.14)]. Supóngase que $w/kT = 0{,}38$. Repítase el cálculo para una solución con $\phi = 0{,}50$.

35.8 Una muestra de 1,105 g de un poliéster requiere 10,80 ml de una solución de NaOH 0,01015 mol/l para titular los grupos terminales. ¿Cuál es la masa molar promedio del poliéster?

35.9 En un polianhídrido (un polímero de condensación de un ácido dicarboxílico) la titulación de grupos terminales requiere 36,72 ml de NaOH 0,008964 mol/l para 1,625 g del polímero. ¿Cuál es la masa molar promedio del polímero?

35.10 Las viscosidades de soluciones de poliestireno en benceno a 25 °C son

$\tilde{c}_w$/(kg/m^3)	21,4	10,7	5,35
η/mPa s	1,35	0,932	0,757

Calcúlese la viscosidad intrínseca y la masa molar del polímero. Para benceno, $\eta = 0{,}606$ mPa s. En este sistema, las constantes para $[\eta] = KM^a$ son $K = 1{,}71 \times 10^{-3}$ m^3/kg y $a = 0{,}74$.

35.11 La viscosidad intrínseca de una solución de polisobutileno en ciclohexano es 0,0248 m^3/kg. Si $K = 3{,}3 \times 10^{-3}$ m^3/kg y $a = 0{,}70$, calcúlese la masa molar del polímero.

35.12 La medición de las viscosidades intrínsecas de soluciones de polímero que contienen fracciones de polisobutileno de masas molares conocidas disueltas en diisobutileno proporcionó los datos:

M/(kg/mol)	6,2	10,4	124	856
$[\eta]$/(m^3/kg)	0,00963	0,0134	0,0655	0,225

Calcúlense K y a para este polímero.

35.13 Grafíquese la fracción de luz dispersada por una solución polimérica como una función de θ.

35.14 Compárese la intensidad dispersada de un haz de luz con $\lambda = 540$ nm y de uno con $\lambda = 750$ nm en el mismo sistema polímero-disolvente. Supóngase que $dn/d\tilde{c}_w$ no depende de λ.

35.15 Para una solución de poliestireno en metil etil cetona, $(dn/dc_w)_0 = 0{,}220$ ml/g a 25 °C y una longitud de onda de 546 nm. El índice de refracción para la metil etil cetona es 1,377. Calcúlese la constante de dispersión para esta solución y la masa molar del poliestireno, si la relación de Rayleigh a 90° es 0,0942 m^{-1}, para una solución que contiene 3,56 g de poliestireno en 100 ml de solución.

35.16 A 25 °C, el índice de refracción del benceno es 1,498. Una solución de polimetilmetacrilato en benceno tiene $(dn/dc_{w0} = 0{,}110$ ml/g, y una longitud de onda de 546 nm. Calcúlense la constante de dispersión y la relación de Rayleigh a 90°, si la masa molar es 2050 kg/mol y la solución contiene 12,47 g de polímero en 100 ml de solución.

35.17 Una muestra de 1,22 g de poliestireno se disuelve en 100 ml de metil etil cetona a 25 °C. La intensidad de un haz de luz de 546 nm disminuye a 0,9907 de la intensidad incidente en una medición de turbidez en la que la longitud de la celda es 1,00 cm. Calcúlense la turbidez, τ, y la masa molar del polímero. La constante de dispersión es $3{,}73 \times 10^{-5}$ m^2 mol/kg^2.

35.18 A 25 °C para poliestireno en metil etil cetona, tenemos $(dn/dc_w)_0 = 0{,}231$ ml/g a $\lambda = 436$ nm. El índice de refracción de la metil etil cetona es 1,377.

a) Calcúlese la constante de dispersión para esta solución y compárese con la del problema 35.17.
b) ¿Cuál sería la turbidez de la solución del problema 35.17 si la longitud de onda utilizada fuera $\lambda = 436$ nm en lugar de 546 nm?

35.19 La relación de Rayleigh a 45° es 0,141 m^{-1} para una solución de poliestireno en metil etil cetona, a 25 °C y longitud de onda de 546 nm.

a) Calcúlese la disminución de la intensidad de un haz de luz de 546 nm en una celda de 1,00 cm.
b) Si la solución contiene 2,14 g de polímero de 100 ml, ¿cuál es la masa molar del poliestireno? (Utilícense los datos del Problema 35.18.)

35.20 A 20 °C, la proteína γ-globulina, tiene una constante de sedimentación de $7{,}75 \times 10^{-13}$ s, un coeficiente de difusión de $4{,}80 \times 10^{-11}$ m^2 s^{-1} en agua y un volumen específico de 0,739 cm^3/g. La densidad del agua es 0,998 g/cm^3.

a) Calcúlese la masa molar de la γ-globulina.
b) Estímese el radio de la γ-globulina, suponiendo que es esférica. Para agua, $\eta = 1{,}002 \times$ $\times 10^{-3}$ Pa s a 20 °C.

35.21 Si, a 20 °C, la constante de sedimentación para una proteína globular (aproximadamente esférica) es $3{,}50 \times 10^{-13}$ s,

a) ¿cuál es la velocidad radial de la partícula en una centrífuga que gira a 50 000 rpm, a una distancia de 6 cm del eje de rotación?
b) ¿Cuánto tiempo le llevaría a la partícula moverse desde $r = 6{,}0$ cm a $r = 7{,}0$ cm?
c) El volumen específico de la proteína es 0,731 cm^3/g y la densidad del agua es 0,998 g/cm^3. ¿Cuál es el coeficiente de fricción si $M = 42{,}62$ kg/mol?
d) Calcúlese el coeficiente de difusión.

35.22 En una ultracentrífuga girando a 975 revoluciones por segundo, la frontera se mueve desde 6,187 cm a 6,297 cm en 150 min. Calcúlese la constante de sedimentación.

35.23 En un experimento con ultracentrífuga, se obtiene $D/s = 128$ m^2/s^2 para albúmina serum canina a 20 °C. Calcúlese la masa molar, si el volumen específico de esta proteína es 0,729 cm^3/g y la densidad del agua es 0,998 g/cm^3.

35.24 A 20 °C, un polímero con una masa molar de 170 kg/mol y un volumen específico de 0,773 cm^3/g se centrifuga en agua, $\rho = 0{,}998$ g/cm^3. ¿Cuál es la concentración relativa a $r = 7$ cm comparada con $r = 6$ cm, si la centrífuga gira a 60 000 rpm?

35.25 Compárese el resultado del problema 35.24 con las concentraciones relativas del mismo polímero a alturas de 7 y 6 cm en un campo gravitacional con $g = 9{,}80$ m/s^2 ($t = 20$ °C).

Apéndice I

Algunos aspectos matemáticos útiles

AI.1 FUNCION Y DERIVADA

El símbolo $f(x)$ significa que f es una función de x. Decir que f es una función de x significa que si escogemos un valor de x, este valor determina un valor correspondiente de la función; x se denomina *variable independiente* y f, *variable dependiente*.

El volumen de una masa dada de líquido depende de la temperatura. Expresando matemáticamente esta afirmación, decimos que el volumen es una función de la temperatura, o simplemente escribimos el símbolo $V(t)$.

Sabiendo que el valor de f depende del valor de x, si el valor de x cambia, cambiará el de f. En consecuencia, es de interés analizar lo rápido que cambia f con el cambio de x. Esta información sobre la función está dada por la derivada de la función respecto a x.

La derivada es la razón de cambio de la función al variar el valor de x. Debemos observar que, por lo general, la derivada es también una función de x. Para destacar este aspecto, se emplea a menudo el símbolo $f'(x)$ para la derivada, y escribimos

$$\frac{df}{dx} = f'(x).$$

Si la derivada es positiva, aumenta el valor de la función con el aumento de x; si es negativa, disminuye el valor de la función con el aumento de x. Si la derivada es cero, la curva de la función tiene una tangente horizontal; la función tiene un valor máximo o uno mínimo. La definición fundamental de la derivada

$$\frac{df}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta f}{\Delta x}$$

conduce a la interpretación geométrica de la derivada como la pendiente de la tangente a la curva en cualquier punto.

Si nos preguntamos qué cambio en f acompaña el cambio en x desde x_1 hasta x_2, el valor de la derivada suministra la respuesta. Según la identidad,

$$\frac{df}{dx} = \frac{df}{dx},$$

podemos escribir

$$df = \frac{df}{dx}\,dx.$$

Esta ecuación establece que el cambio en el valor de f, df, es igual a la razón de cambio respecto a x, df/dx, multiplicada por dx, el cambio en x. Si se efectúa un cambio finito en x, de x_1 a x_2, entonces el cambio en f se obtiene mediante integración:

$$\int_{f_1}^{f_2} df = \int_{x_1}^{x_2} \frac{df}{dx}\,dx, \qquad f_2 - f_1 = \int_{x_1}^{x_2} f'(x)\,dx,$$

donde f_2 y f_1 son los valores de f correspondientes a x_2 y x_1.

AI.2 LA INTEGRAL

a. La integral es el límite de una suma. En el párrafo anterior, el cambio total en f se encontró sumando (esto es, integrando) todos los pequeños cambios en el intervalo entre x_1 y x_2.

b. La integral indefinida $\int g(x)\,dx$ conlleva siempre una constante de integración. Por ejemplo, calculemos la integral $\int (1/x)\,dx$. Una tabla de integrales da $\ln x$ como valor de la integral; a este valor debe sumarse la constante de integración C, y obtenemos

$$\int \frac{1}{x}\,dx = \ln x + C.$$

c. La integral definida $\int_a^b g(x)\,dx$ no tiene una constante de integración asociada. Si en una tabla de integrales encontramos que

$$\int g(x)\,dx = G(x) + C, \quad \text{entonces} \quad \int_a^b g(x)\,dx = G(b) - G(a).$$

La integral definida es una función sólo de los límites a y b y de parámetros cualesquiera diferentes de la variable de integración que puedan estar contenidos en el integrando. Por ejemplo, la integral $\int_a^b g(x, \alpha)\,dx$ es una función sólo de a, b y α, *y no es función de* x.

d. La integral de una función puede representarse gráficamente mediante un área. La integral $\int_a^b g(x)\,dx$, es igual al área incluida entre la curva de la función $g(x)$ y el eje x, y entre las líneas $x = a$ y $x = b$.

AI.3 TEOREMA DEL VALOR MEDIO

El valor medio de cualquier función de x en el intervalo (a, b) está dado por

$$\langle f \rangle = \frac{1}{b-a}\int_a^b f(x)\,dx.$$

AI.4 TEOREMA DE TAYLOR

Si no conocemos la forma analítica de una función, pero sí los valores de sus derivadas en algún punto, digamos en $x = 0$, entonces a veces es posible expresar la función como una serie infinita. Supongamos que la función $f(x)$ puede expresarse como una serie:

$$f(x) = a_0 + a_1 x + \frac{a_2}{2!}x^2 + \frac{a_3}{3!}x^3 + \cdots.$$

Diferenciando, obtenemos

$$f'(x) = a_1 + a_2 x + \frac{a_3}{2!}x^2 + \cdots,$$

$$f''(x) = a_2 + a_3 x + \cdots,$$

$$f'''(x) = a_3 + \cdots.$$

Para $x = 0$, estas expresiones se reducen a

$$f(0) = a_0, \quad f'(0) = a_1, \quad f''(0) = a_2, \quad f'''(0) = a_3, \quad \cdots.$$

Por tanto, los valores de los coeficientes desconocidos de la serie se expresan a partir de los valores de las derivadas de la función en $x = 0$; la serie se convierte en

$$f(x) = f(0) + f'(0) + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f'''(0)}{3!}x^3 + \cdots. \tag{AI.1}$$

que es el teorema de Taylor. No todas las funciones pueden formularse como series de esta manera; sin embargo, se emplea a menudo este desarrollo para aquellas funciones de comportamiento apropiado. En general, sólo se emplean los dos primeros términos de la serie infinita; el resto se desprecia. En el apéndice IV se dan algunas series comunes y útiles.

AI.5 FUNCIONES DE MAS DE UNA VARIABLE

Con frecuencia, empleamos funciones de dos variables; por ejemplo, el volumen molar de un gas depende de la temperatura y la presión, $\bar{V} = \bar{V}(T, p)$. Expresado así, T y p son las variables *independientes*, y $\bar{V}$, la *dependiente*. Si le asignamos mentalmente un valor constante a la presión, el volumen será función sólo de la temperatura. Calculamos la derivada de esta función en la misma forma en que calculamos la derivada de cualquier función de una variable, pero escribimos esta derivada con una de curva, ∂. De manera similar, si imaginamos que la temperatura es constante, el volumen será función sólo de la presión y de nuevo podemos formar la derivada empleando las reglas usuales para una función de una variable. Así, la función $\bar{V}(T, p)$ tiene dos derivadas primeras. Estas se llaman derivadas parciales y se escriben

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p}\right)_T$$

El subíndice fuera del paréntesis de cada uno de estos símbolos indica la variable que

permanece constante en la diferenciación. Si preguntamos cómo varía el volumen molar si cambia ligeramente la temperatura a presión constante, la respuesta está dada por

$$d\overline{V} = \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_p dT.$$

La variación del volumen con la variación de la presión a temperatura constante, está dada por

$$d\overline{V} = \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial p}\right)_T dp.$$

Si varían *tanto* la presión *como* la temperatura, entonces la variación total en el volumen es la suma de las variaciones debidas a la presión y a la temperatura:

$$d\overline{V} = \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial p}\right)_T dp.$$

Esta expresión se denomina *diferencial total* de la función. Cualquier función de dos variables $f(x, y)$ tiene una diferencial total df dada por

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy. \qquad \textbf{(AI.2)}$$

AI.6 SOLUCION DE LA ECUACION (4.27)

La ecuación (4.27) puede expresarse en la forma

$$Af(z) = f(x)f(y),$$

donde $z = x + y$. Diferenciamos esta ecuación en función de x:

$$A\frac{df(z)}{dz}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right) = f'(x)f(y),$$

y para y:

$$A\frac{df(z)}{dz}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right) = f(x)f'(y).$$

Como $\partial z/\partial x = \partial(x + y)/\partial x = 1$, y también $\partial z/\partial y = 1$, estas dos ecuaciones se convierten en

$$Af'(z) = f'(x)f(y), \qquad Af'(z) = f(x)f'(y).$$

Los términos de la izquierda son iguales; por tanto, $f'(x)f(y) = f'(y)f(x)$. Dividiendo por $f(x)f(y)$, obtenemos

$$\frac{f'(x)}{f(x)} = \frac{f'(y)}{f(y)}.$$

El término de la izquierda de esta ecuación es, evidentemente, función sólo de x, mientras que el de la derecha no depende de x, sino sólo de y. Esto solamente es posible si cada miembro de la ecuación es una constante, β. Por tanto,

$$\frac{f'(x)}{f(x)} = \beta \quad \text{y en consecuencia,} \quad \frac{df(x)}{f(x)} = \beta\, dx.$$

Integrando, obtenemos $\ln f(x) = \beta x + \ln A$, y en consecuencia, $f(x) = A \exp(\beta x)$, o sea la solución de la ecuación funcional [Ec. (4.27)].

AI.7 METODO DE MINIMOS CUADRADOS

A menudo se desea ajustar un conjunto de datos o un conjunto de cantidades obtenidas a partir de datos experimentales a una función matemática que contiene parámetros que pueden ajustarse de forma que la curva resultante es un «mejor» ajuste de los datos. El método de los mínimos cuadrados es una manera sistemática de determinar los valores de los parámetros que producen un mejor ajuste de los datos en una función particular.

En principio, puede emplearse el método para cualquier clase de función; en la práctica, encontramos que a menos que la función sea polinomial, la cantidad de trabajo numérico que se requiere es prohibitiva. Por esta razón consideraremos aquí sólo funciones polinomiales.

Supongamos que tenemos un conjunto de N puntos de datos, (x_i, y_i), que queremos aproximar por una curva de la forma

$$y = a + bx + cx^2 + \cdots. \tag{AI.3}$$

La desviación del valor experimental de y respecto al valor calculado es d_i, donde

$$d_i = y_i - (y_i)_{\text{calc}}. \tag{AI.4}$$

Dado que el valor calculado de y se obtiene a partir de la ecuación (AI.3), tenemos

$$d_i = y_i - (a + bx_i + cx_i^2 + \cdots). \tag{AI.5}$$

Si la función es una buena representación de los datos y los errores son aleatorios, d_i será negativa con la misma frecuencia que positiva, y la suma de las d_i sobre todos los puntos de datos tendrá un valor próximo a cero.

$$\sum_i d_i \approx 0.$$

Una forma mejor de medir la calidad del ajuste es elevar al cuadrado las d_i y después sumarlas. De esta manera, las desviaciones positivas y negativas ya no se cancelan entre sí. Esta suma de d_i^2 es una cantidad que indica la aproximación con que la curva se ajusta a los datos. Definimos σ^2, la varianza, como

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} d_i^2. \tag{AI.6}$$

Cuanto más pequeño sea el valor de σ^2, mejor será el ajuste de la curva de los datos. Como σ^2 depende de las constantes a, b, c, ..., escogeremos aquellas que reduzcan σ^2 al mínimo. De esta forma, el valor de la suma de los cuadrados es un valor mínimo; de ahí el nombre de método de mínimos cuadrados.

Empleando la ecuación (AI.5) en la (AI.6), obtenemos

$$\sigma^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(y_i - a - bx_i - cx_i^2)^2. \tag{AI.7}$$

Para minimizar esta expresión, diferenciamos σ^2 respecto a a, luego respecto a b, y así sucesivamente. (*Nota:* En lo que sigue se da por supuesto que las sumas van desde $i = 1$ hasta $i = N$.)

$$\frac{\partial\sigma^2}{\partial a} = \frac{1}{N}\sum 2(y_i - a - bx_i - cx_i^2)(-1);$$

$$\frac{\partial\sigma^2}{\partial b} = \frac{1}{N}\sum 2(y_i - a - bx_i - cx_i^2)(-x_i);$$

$$\frac{\partial\sigma^2}{\partial c} = \frac{1}{N}\sum 2(y_i - a - bx_i - cx_i^2)(-x_i^2).$$

Si igualamos a cero cada una de estas derivadas y luego dividimos entre $(-2/N)$, las condiciones para el mínimo son

$$\begin{aligned}
&\sum (y_i - a - bx_i - cx_i^2) = 0;\\
&\sum (y_i - a - bx_i - cx_i^2)x_i = 0;\\
&\sum (y_i - a - bx_i - cx_i^2)x_i^2 = 0.
\end{aligned} \tag{AI.8}$$

Estas ecuaciones pueden resolverse explícitamente para a, b y c. Aquí trataremos sólo el caso de una línea recta.

Para una línea recta, $c = 0$ y sólo usamos las dos primeras ecuaciones, que pueden expresarse como

$$\sum y_i - a\sum 1 - b\sum x_i = 0$$

y

$$\sum x_i y_i - a\sum x_i - b\sum x_i^2 = 0.$$

Recordando que $\Sigma_{i=1}^{N} 1 = N$, podemos resolver estas dos ecuaciones para a y b, obteniendo

$$a = \frac{(\sum x_i^2)(\sum y_i) - (\sum x_i)(\sum x_i y_i)}{N\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \tag{AI.9}$$

y

$$b = \frac{N\sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}. \tag{AI.10}$$

Para usar estas ecuaciones tenemos que construir las cantidades Σx_i; Σy_i; $\Sigma x_i y_i$ y Σx_i^2. Afortunadamente, muchas de las nuevas calculadoras de bolsillo tienen un programa

de regresión lineal incorporado que calcula a y b a partir de las ecuaciones (AI.9) y (AI.10) con sólo teclear adecuadamente los datos. En vez del programa de regresión lineal, algunas calculadoras tienen una función estadística que calcula estas sumas y las almacena en registros accesibles. En este caso, pueden extraerse las sumas de estos registros y emplearse en las (AI.9) y (AI.10) para calcular a y b. (Puede ahorrarse mucho tiempo leyendo el manual de instrucciones de la calculadora.)

Estas ecuaciones pueden escribirse también en función de los valores medios de las diversas cantidades $\Sigma x_i = N\langle x\rangle$; $\Sigma x_i^2 = N\langle x^2\rangle$; etc. Entonces,

$$a = \frac{\langle x^2\rangle\langle y\rangle - \langle x\rangle\langle xy\rangle}{\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2} \tag{AI.11}$$

y

$$b = \frac{\langle xy\rangle - \langle x\rangle\langle y\rangle}{\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2}. \tag{AI.12}$$

Los errores probables en a y b están dados por X_a y X_b.

$$X_a = r\sqrt{\frac{\langle x^2\rangle}{N[\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2]}}, \qquad X_b = r\sqrt{\frac{1}{N[\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2]}},$$

donde $r = 0{,}6745\ldots\sqrt{N\sigma^2/(N-2)}$. El valor de σ^2 puede obtenerse utilizando la ecuación (AI.5) para calcular d_i, elevando al cuadrado y sumando, o mediante la relación

$$\sigma^2 = \langle y^2\rangle - \langle y\rangle^2 - b^2(\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2). \tag{AI.13}$$

AI.8 VECTORES Y MATRICES

AI.8.1 Vectores

Describimos un vector tridimensional como una cantidad que tiene magnitud y dirección. Un vector puede escribirse como la suma de tres términos; cada término es una cantidad escalar multiplicada por un vector unitario en la dirección de uno de los tres ejes perpendiculares entre sí. En coordenadas cartesianas, por ejemplo, el vector **a** se escribe como

$$\mathbf{a} = a_x\mathbf{i} + a_y\mathbf{j} + a_z\mathbf{k}, \tag{AI.14}$$

en la que **i**, **j** y **k** son vectores unitarios en las direcciones x, y y z, respectivamente, y a_x, a_y y a_z son las cantidades escalares, las *componentes* del vector.

El producto escalar de dos vectores, **a** y **b**, se escribe $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}$ y se define como

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = a_xb_x + a_yb_y + a_zb_z. \tag{AI.15}$$

Es, desde luego, una cantidad escalar. De esta definición se deduce que el producto escalar de dos vectores ortogonales (vectores perpendiculares) es cero. Por ejemplo, sea $\mathbf{a} = a_x\mathbf{i} + + (0)\mathbf{j} + (0)\mathbf{k}$, y $\mathbf{b} = (0)\mathbf{i} + b_y\mathbf{j} + (0)\mathbf{k}$. **a** es paralelo al eje x y **b** es paralelo al eje y; **a** y **b**

son ortogonales entre sí. Entonces, por la ecuación (AI.15) para el producto escalar, tenemos

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_x(0) + (0)b_y + (0)(0) = 0.$$

El producto escalar de un vector por sí mismo es igual al cuadrado de la longitud del vector:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a} = a_x^2 + a_y^2 + a_z^2 = |a|^2. \tag{AI.16}$$

La longitud del vector es

$$|a| = (a_x^2 + a_y^2 + a_z^2)^{1/2}. \tag{AI.17}$$

Estas expresiones no están limitadas a vectores tridimensionales, sino que pueden generalizarse para vectores n-dimensionales:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum_{i=1}^{n} a_i b_i$$

$$|a| = \left(\sum_{i=1}^{n} a_i^2 \right)^{1/2}. \tag{AI.18}$$

AI.8.2 Matrices

Una matriz es un arreglo de cantidades; en general, un arreglo rectangular o cuadrado. Por ejemplo, podemos tener

$$[a_x \quad a_y \quad a_z].$$

Esta matriz es una matriz de 1×3, tiene una hilera y tres columnas. También se conoce como *vector hilera* porque sus elementos pueden considerarse como las componentes de un vector tridimensional. También podemos escribir las componentes de un vector como una columna,

$$\begin{bmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{bmatrix}.$$

Esta es una matriz de 3×1, tiene tres hileras y una columna. También se le llama *vector columna.*

El producto matricial de un vector hilera por un vector columna tiene la misma forma que el producto escalar de los vectores.

$$[a_x \quad a_y \quad a_z] \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{bmatrix} = [a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z].$$

El resultado de esta multiplicación matricial es una cantidad única (un escalar), que es el único elemento de una matriz de 1×1.

Cualquier matriz puede considerarse constituida por un conjunto de vectores hilera y un

conjunto de vectores columna, o ambas cosas; por ejemplo, considérense las matrices **A** y **B**,

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \end{bmatrix} \qquad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \\ b_{31} & b_{32} \end{bmatrix}.$$

La posición de un elemento en la matriz se indica mediante dos subíndices: el primero indica el número de la hilera y el segundo indica el número de la columna.

La matriz **A** está formada por dos vectores hilera o por tres vectores columna (bidimensionales), mientras que **B** está formada por tres vectores hilera o dos vectores columna. El producto matricial de **A** por **B** es una matriz cuyos elementos son los productos escalares entre los vectores que forman a **A** y **B**. Entonces

$$\mathbf{AB} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \\ b_{31} & b_{32} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix}.$$

El producto escalar del primer vector hilera de **A** por el primer vector columna de **B** produce el elemento de la primera hilera y la primera columna de la matriz producto, **C**. Entonces

$$c_{11} = a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} + a_{13}b_{31}.$$

De forma similar, el producto entre la primera hilera de **A** y la segunda columna de **B** produce el elemento de la primera hilera y la segunda columna de la matriz producto,

$$c_{12} = a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} + a_{13}b_{32}.$$

Para el elemento de la i-ésima hilera y la k-ésima columna de la matriz producto, tenemos

$$c_{ik} = \sum_{j=1}^{3} a_{ij}b_{jk}. \tag{AI.19}$$

Es indudable que para que esta operación tenga sentido, el número de columnas de **A** debe ser igual al número de hileras de **B**; si no se satisface esta condición, el producto **AB** no está definido. Así, si **A** es una matriz de $m \times n$ (m hileras, n columnas) y **B** es una matriz de $p \times q$ (p hileras, q columnas) el producto, **AB**, está definido sólo si $n = p$. La matriz producto es una matriz de $m \times q$. De la misma manera, el producto **BA** está definido sólo si $q = m$. La matriz producto es una matriz de $p \times n$.

El carácter de una matriz cuadrada, $\chi(\mathbf{A})$, es la suma de los elementos de la diagonal principal,

$$\chi(\mathbf{A}) = \sum_{i=1}^{n} a_{ii}. \tag{AI.20}$$

El carácter de una matriz rectangular (no cuadrada) no está definido.

AI.8.3 Operaciones de simetría como matrices

INTERCAMBIOS

En la sección 23.15.2 hemos utilizado matrices para representar las operaciones de simetría del grupo. Estas matrices son bastante fáciles de construir. Considérense las operaciones en el grupo C_{2v}. En la ecuación (23.34) se resumen los efectos de las operaciones sobre las coordenadas de un punto. Por ejemplo, para el operador $\mathbf{C}_2$, tenemos

$$\mathbf{C}_2(x, y, z) = (-x, -y, z).$$

Podemos escribir esto como la multiplicación matricial:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}.$$

¿Qué elementos deben aparecer en la hilera superior para que x sea reemplazada por $-x$? Escribiendo el producto del renglón superior por el vector columna, obtenemos

$$a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z = -x.$$

Entonces, $a_{11} = -1$; $a_{12} = 0$ y $a_{13} = 0$. Después de hacer uno o dos productos por este método, se aprende a hacerlos por inspección. La matriz completa es

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix}.$$

Por tanto, el operador $\mathbf{C}_2$ puede representarse por la matriz,

$$\mathbf{C}_2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

De la misma manera,

$$\boldsymbol{\sigma}_v \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad \text{así que} \quad \boldsymbol{\sigma}_v = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Como la tabla de multiplicación del grupo exige que $\mathbf{C}_2\sigma_v = \sigma_v'$, debe cumplirse que

$$\boldsymbol{\sigma}_v' = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

ROTACIONES

La matriz que describe la transformación de un vector bidimensional ante una rotación en un ángulo ϕ, puede obtenerse usando el diagrama de Argand (véase Fig. AI.1). El punto

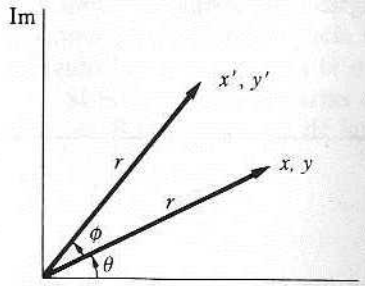


Figura AI.1

(x, y), cuando se somete a una rotación por un ángulo ϕ en sentido contrario al de las agujas del reloj, se transforma en el punto (x', y'). ¿Cómo están relacionadas las coordenadas (x', y') con (x, y)? Dado que la longitud del vector desde el origen es la misma en ambos casos, podemos escribir

$$x + iy = re^{i\theta} \qquad \text{y} \qquad x' + iy' = re^{i(\theta+\phi)}.$$

Combinando estas expresiones para eliminar $re^{i\theta}$, encontramos que

$$x' + iy' = (x + iy)e^{i\phi} = (x + iy)(\cos\phi + i\,\text{sen}\,\phi)$$
$$x' + iy' = x\cos\phi + y(-\text{sen}\,\phi) + i(x\,\text{sen}\,\phi + y\cos\phi).$$

Igualando las partes real e imaginaria en ambos lados de la ecuación, obtenemos las relaciones

$$x' = x\cos\phi + y(-\text{sen}\,\phi)$$

e

$$y' = x\,\text{sen}\,\phi + y\cos\phi,$$

que en notación matricial se convierten en

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\phi & -\text{sen}\,\phi \\ \text{sen}\,\phi & \cos\phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \mathbf{C}_\phi \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}.$$

Por tanto, para el operador $\mathbf{C}_\phi$, la rotación en sentido contrario al de las agujas del reloj en un ángulo ϕ, tenemos

$$\mathbf{C}_\phi = \begin{bmatrix} \cos\phi & -\text{sen}\,\phi \\ \text{sen}\,\phi & \cos\phi \end{bmatrix}.$$

Esta matriz se utilizó en la sección 23.15.2 para $\mathbf{C}_3$, para el cual $\phi = \frac{2}{3}\pi$.

Apéndice II

Algunos fundamentos de electrostática

AII.1 LEY DE COULOMB

Considérese una carga, q, en el origen del sistema de coordenadas y una carga, q', en un punto P, a una distancia r del origen. La fuerza entre las dos cargas en el vacío está dada por la ley de Coulomb,

$$F = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \tag{AII.1}$$

Esta establece que la fuerza es proporcional al producto de las cargas e inversamente proporcional al cuadrado del radio. La constante de proporcionalidad en el SI se define como $1/4\pi\varepsilon_0$, donde ε_0 se conoce como la permitividad del vacío. Por definición,

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = c^2(10^{-7}\ \mathrm{N\ s^2\ C^{-2}}) \qquad \text{(exactamente)}, \tag{AII.2}$$

en la que $c = 2{,}99792458 \times 10^8$ m/s, es la velocidad de la luz en el vacío. Sustituyendo este valor de c, encontramos

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8{,}98755179 \times 10^9 \text{ newton metro}^2 \text{ coulomb}^{-2}$$

$$\approx 9 \times 10^9\ \mathrm{N\ m^2\ C^{-2}}.$$

AII.2 CAMPO ELECTRICO

El campo eléctrico, E, en cualquier punto se define como la fuerza que actúa sobre una carga positiva en ese punto. En función de las cargas descritas en la sección (AII.1), $E = F/q'$, o

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \tag{AII.3}$$

El campo debido a una carga está dirigido radialmente: Si q es positiva, el campo es positivo y está dirigido hacia afuera a lo largo del radio; si q es negativa, el campo está dirigido hacia adentro en la dirección de la carga.

Si están presentes varias cargas, q_j, el campo es la suma vectorial del campo producido en P por cada una de las cargas. Podemos escribir esto como

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{q_j \mathbf{e}_j}{r_j^2}, \tag{AII.4}$$

donde r_j es la distancia entre el punto P y la posición de la carga, q_j, y $\mathbf{e}_j$ es un vector unitario en la dirección de la carga q_j al punto P. Este es el principio de superposición. (En esta expresión particular hemos enfatizado el carácter vectorial de $\mathbf{E}$ imprimiéndolo en negritas.)

AII.3 POTENCIAL ELECTRICO

El potencial eléctrico, ϕ, en cualquier punto es el trabajo requerido para mover una carga positiva unitaria desde una distancia infinita hasta el punto en cuestión. Como E es la fuerza que actúa sobre una carga positiva unitaria, podemos escribir

$$\phi = \int_\infty^r E(-dr) = \int_\infty^r (-E)dr. \tag{AII.5}$$

Como ejemplo, utilizamos E de la ecuación (AII. 3) y encontramos

$$\phi = -\int_\infty^r \frac{q\,dr}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}. \tag{AII.6}$$

De la ecuación (AII.5) se deduce que $E = -\partial\phi/\partial r$. Por consiguiente, si conocemos el potencial, podemos obtener la componente radial del campo diferenciando respecto a r. Más generalmente, podemos escribir

$$E_x = -\frac{\partial\phi}{\partial x}; \qquad E_y = -\frac{\partial\phi}{\partial y}; \qquad E_z = -\frac{\partial\phi}{\partial z}. \tag{AII.7}$$

Las componentes del campo se obtienen diferenciando el potencial respecto a las coordenadas.

Debido al principio de superposición, el potencial en cualquier punto es la suma de los potenciales producidos por todas las cargas. Por tanto,

$$\phi = \sum_j \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 r_j}. \tag{AII.8}$$

Como esta fórmula sólo implica la suma de cantidades escalares, es más sencilla de construir que la suma de la ecuación (AII.4). Después de haber calculado el potencial mediante esta fórmula, la componente del campo en cualquier dirección puede calcularse por diferenciación respecto a esa coordenada; utilícese la ecuación (AII.7).

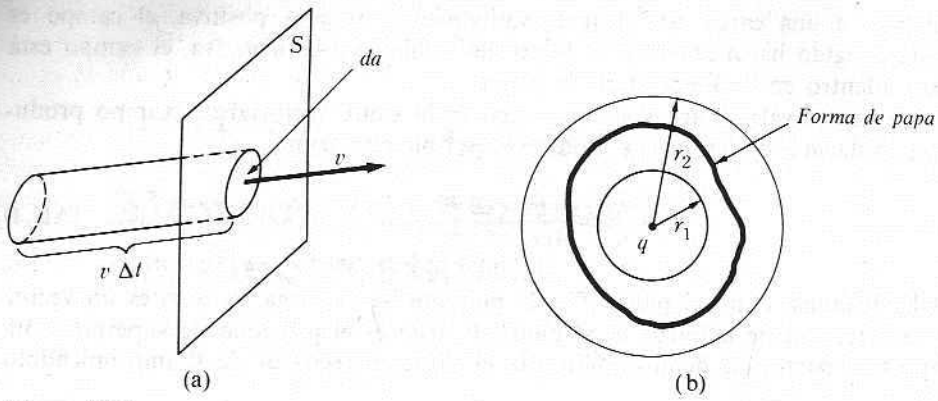


Figura AII.1

AII.4 EL FLUJO

Desviaremos temporalmente nuestra atención para considerar el flujo de un fluido incompresible que tiene una velocidad v en una superficie S (Fig. AII.1a). Para empezar, suponemos que el vector velocidad es perpendicular a la superficie. Entonces, en un intervalo de tiempo Δt, todo el fluido del interior del cilindro de longitud $v\Delta t$ pasará a través del elemento de superficie da. El flujo se define como la corriente por unidad de tiempo, así que el flujo es $v\,da$. Es evidente que si la corriente fuera tangencial a la superficie, no pasaría nada de fluido *a través* de ésta. Por tanto, en el caso general en el que el vector velocidad no es perpendicular a la superficie, la componente normal de la velocidad, v_n, determina el flujo a través de la superficie. El flujo total se obtiene integrando el producto $v_n\,da$ sobre toda la superficie. (La integración sobre la superficie se representa con una S debajo del signo de integral.) Así obtenemos que el flujo es

$$\text{Flujo} = \int_S v_n\,da. \tag{AII.9}$$

Podemos definir el flujo en cualquier campo vectorial de la misma manera. Para el vector campo eléctrico podemos escribir para el flujo de E,

$$\text{Flujo} = \int_S E_n\,da. \tag{AII.10}$$

Supóngase que queremos calcular el flujo a través de la superficie de una esfera de radio r, que tiene en su centro una carga q. El campo en la superficie de la esfera está dado por la ecuación (AII.3). Como el campo está dirigido radialmente, $E_n = E$. Además, el campo es constante en la superficie de la esfera; en consecuencia, lo podemos sacar de la integral para obtener

$$\text{Flujo} = E_n \int_S da = E_n(\text{área}) = E_n 4\pi r^2 = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2}(4\pi r^2);$$

$$\text{Flujo} = \frac{q}{\epsilon_0}. \tag{AII.11}$$

Esta es la ley de Gauss.

El aspecto importante del resultado de la ecuación (AII.11) consiste en que el flujo es independiente del tamaño de la esfera. Supóngase que consideramos dos esferas concéntricas con radios r_1 y r_2 y una carga q en el centro común (véase Fig. AII.1b). Según la ecuación (AII.11), el flujo a través de la esfera 1 y el flujo a través de la esfera 2 son ambos iguales a q/ϵ_0. Esto significa que el flujo se conserva; lo mismo que sale de la esfera pequeña sale de la esfera grande. Pero esto implica que el flujo no depende de la *forma* de la superficie. Imagínese una superficie irregular en forma de papa que está contenida totalmente en el espacio anular entre las dos esferas. El flujo a través de esta superficie también debe ser q/ϵ_0. Pero en ese caso se deduce que la carga q no tiene que estar en el centro de esa región. (Es difícil definir el centro de una papa.) La ecuación (AII.11) es correcta si la carga está en cualquier lugar dentro de la superficie. Es más, se sigue que podría haber varias cargas dentro de la superficie; de la ley de superposición [Ec. (AII.4)] tendríamos la ley de Gauss en la forma

$$\text{Flujo} = \frac{Q}{\epsilon_0}, \tag{AII.12}$$

donde Q es la suma algebraica de las cargas dentro de la superficie con independencia de su localización. La carga podría incluso estar continuamente distribuida. Si ρ es la densidad de carga, la carga por unidad de volumen, entonces

$$Q = \int_V \rho \, dV. \tag{AII.13}$$

La integración es sobre el volumen encerrado por la superficie. La forma final de la ley de Gauss es

$$\int_S E_n \, da = \frac{Q}{\epsilon_0}, \tag{AII.14}$$

en donde se entiende que S es *cualquier superficie cerrada.*

Obsérvese que el flujo neto a través del anillo definido por las dos esferas es cero. Lo que pasa hacia adentro en r_1, sale en r_2. Esto concuerda con la aplicación de la ley de Gauss directamente al anillo. Como no hay carga dentro de él, $q = 0$ y el flujo es cero.

AII.5 ECUACION DE POISSON

Ahora calcularemos el flujo a través de una pequeña superficie cúbica. Considérese en primer lugar el flujo en la dirección de x, a través de las caras localizadas en $x + \Delta x$ y en x (véase Fig. AII.2). La componente x del vector de campo tiene el valor E_x en x, y $E_x + (\partial E_x/\partial x)\Delta x$ en $x + \Delta x$. Entonces, el flujo que sale del cubo en la dirección de x es la componente x de E multiplicada por el área de la cara, $\Delta y \, \Delta z$. Sumando los flujos a través de las superficies en x y $x + \Delta x$, tenemos

$$(\text{Flujo})_x = -E_x \Delta y \, \Delta z + \left(E_x + \frac{\partial E_x}{\partial x}\Delta x\right)\Delta y \, \Delta z = \frac{\partial E_x}{\partial x}\Delta x \, \Delta y \, \Delta z.$$

Un argumento similar muestra que los flujos en las direcciones y y z están dados por

$$(\text{Flujo})_y = \frac{\partial E_y}{\partial y}\Delta x \, \Delta y \, \Delta z; \qquad \text{y} \qquad (\text{Flujo})_z = \frac{\partial E_z}{\partial z}\Delta x \, \Delta y \, \Delta z.$$

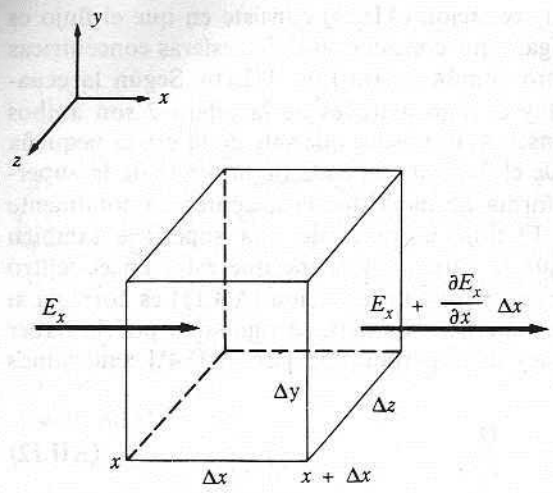


Figura AII.2

El flujo total de salida de este pequeño cubo es la suma de los tres términos

$$\left(\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z}\right)\Delta V,$$

donde hemos utilizado $\Delta x\,\Delta y\,\Delta z = \Delta V$, el volumen del cubo. Si integramos esta expresión sobre todo el volumen obtenemos el flujo total:

$$\text{Flujo} = \int_V \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z}\right) dV. \tag{AII.15}$$

Usando las ecuaciones (AII.12) y (AII.13), tenemos

$$\int_V \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z}\right) dV = \int_V \frac{\rho}{\epsilon_0}\, dV. \tag{AII.16}$$

La ecuación (AII.16) puede ser correcta sólo si los integrandos de ambos lados son iguales; entonces,

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = \frac{\rho}{\epsilon_0}. \tag{AII.17}$$

Si remplazamos, E_x, E_y y E_z por sus valores de la ecuación (AII.7), obtenemos

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0}. \tag{AII.18}$$

Esta es la ecuación de Poisson, que relaciona el potencial eléctrico con la densidad espacial de carga. El operador de Laplace, ∇^2, se define como

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

de manera que podemos escribir la ecuación de Poisson en la forma

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0}. \tag{AII.19}$$

Esta ecuación combina las dos leyes de la electrostática: la ley de Gauss y el hecho de que E es derivable de un potencial escalar a través de la ecuación (AII.7).

En una situación esféricamente simétrica, como el modelo de Debye-Hückel descrito en la sección 16.7, el potencial es una función sólo de r, y la ecuación de Poisson [Ec. (AII.19)] se convierte en

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\phi}{\partial r}\right) = -\frac{\rho}{\epsilon_0}. \tag{AII.20}$$

En la sección 26.2 demostramos que en presencia de un dieléctrico las ecuaciones para el vacío son válidas si la carga que produce el campo, q, se remplaza por q/ϵ_r. Esto es equivalente a reemplazar ϵ_0 por $\epsilon = \epsilon_r\epsilon_0$. Siendo ϵ la permitividad del medio y ϵ_r la permitividad relativa del medio, la constante dieléctrica. Este resultado es correcto para medios eléctricamente isotrópicos como los líquidos y los gases, pero es una pobre aproximación para materiales anisotrópicos (la mayoría de los sólidos).

Encontrará un planteamiento muy claro y completo sobre este tema en la obra de R. P. Feynman, R. B. Leighton y M. Sands, *Física*. Fondo Educativo Interamericano, 1971, volumen II, capítulos 4, 5, 10 y 11.

Apéndice III†

Sistema Internacional de unidades; SI

AIII.1 CANTIDADES Y UNIDADES BASICAS DEL SI

Una *cantidad física* es el producto de un *valor numérico* (un número) por una *unidad.*

Las siete unidades básicas dimensionalmente independientes del SI se dan en la tabla AIII.1.

No tendremos ocasión de emplear la intensidad luminosa.

Tabla AIII.1
Cantidades y unidades físicas básicas

Cantidad física	Símbolo de la unidad SI	Nombre de la unidad SI	Símbolo de la unidad SI
longitud	l	metro	m
masa	m	kilogramo	kg
tiempo	t	segundo	s
corriente eléctrica	I	ampere	A
temperatura termodinámica	T	kelvin	K
cantidad de sustancia	n	mol	mol
intensidad luminosa	I_v	candela	cd

AIII.2 DEFINICION DE LAS UNIDADES BASICAS SI

metro: El metro es la longitud igual a 1 650 763,73 longitudes de onda en el vacío de la radiación correspondiente a la transición entre los niveles $2p_{10}$ y $5d_5$ del átomo de criptón-86.

† Las citas en el apéndice III son de *Pure and Applied Chemistry,* **51**: 1-41 1979. El resto sigue estrechamente al contenido de esta publicación. Publicado con permiso de la IUPAC. Las recomendaciones periódicas que hace la IUPAC sobre símbolos, unidades y nomenclatura se publican en la revista *Pure and Applied Chemistry,* Pergamon Press, Oxford.

kilogramo: El kilogramo es la unidad de masa; es igual a la masa del prototipo internacional del kilogramo.

segundo: El segundo es la duración de 9 192 631 770 periodos de la radiación correspondiente a la transición entre los dos niveles hiperfinos del estado fundamental del átomo de cesio-133.

ampere: El ampere es aquella corriente constante que, si se mantiene en dos conductores rectos paralelos de longitud infinita, de sección transversal despreciable, separados un metro en el vacío, produciría entre estos conductores una fuerza igual a 2×10^{-7} newton por metro de longitud.

kelvin: El kelvin, la unidad de temperatura termodinámica, es la fracción 1/273,16 de la temperatura termodinámica del punto triple del agua.

candela: La candela es la intensidad luminosa, en la dirección perpendicular, de una superficie de 1/600 000 metros cuadrados de un cuerpo negro a la temperatura de congelación del platino con una presión de 101 325 newtons por metro cuadrado.

mol: El mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0,012 kilogramos de carbono-12. Cuando se emplea el mol, deben especificarse las entidades elementales, que pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones, otras partículas o grupos específicos de tales partículas.

AIII.3 CANTIDADES FISICAS DERIVADAS

Todas las demás cantidades físicas se consideran como cantidades derivadas de, y con las dimensiones derivadas de, las siete cantidades físicas básicas independientes mediante definiciones que incluyen solamente la multiplicación, división, diferenciación e integración o ambas.

Por ejemplo, la velocidad de una partícula está definida por $v = ds/dt$; la velocidad tiene dimensión de longitud/tiempo (l/t); la unidad SI es metro por segundo (m/s).

La tabla AIII.2 relaciona algunas cantidades derivadas comunes y sus unidades, estas unidades no tienen nombres especiales. La tabla AIII.3 relaciona varias cantidades derivadas comunes cuyas unidades tienen nombres especiales.

Tabla AIII.2
Unidades SI derivadas sin nombres especiales

Cantidad física	Símbolo de la cantidad	Nombre de la unidad SI	Símbolo de la unidad SI
área	A	metro cuadrado	m^2
volumen	V	metro cúbico	m^3
densidad	ρ	kilogramo por metro cúbico	$kg\ m^{-3}$
velocidad	u,v,w,c	metro por segundo	$m\ s^{-1}$
concentración*	$\tilde{c}$	mol por metro cúbico	$mol\ m^{-3}$
intensidad de campo eléctrico	E	volt por metro	$V\ m^{-1}$

* Para la concentración en mol/l = mol/dm^3 empleamos c. Así, $\tilde{c} = 1000c$.

Tabla AIII.3
Nombres y símbolos especiales para ciertas unidades SI derivadas

Cantidad física	Nombre de la unidad SI	Símbolo de la unidad SI	Definición de la unidad SI
fuerza	newton	N	$kg\ m\ s^{-2}$
presión = fuerza/área	pascal	Pa	$N\ m^{-2} = kg\ m^{-1}\ s^{-2}$
energía	joule	J	$N\ m = kg\ m^2\ s^{-2}$
potencia = energía/tiempo	watt	W	$J\ s^{-1} = kg\ m^2\ s^{-3}$
carga eléctrica	coulomb	C	A s
diferencia de potencial eléctrico	volt	V	$J\ C^{-1} = kg\ m^2\ s^{-3}\ A^{-1}$
resistencia eléctrica	ohm	Ω	$V\ A^{-1} = kg\ m^2\ s^{-3}\ A^{-2}$
conductancia eléctrica	siemens	S	$A\ V^{-1} = kg^{-1}\ m^{-2}\ s^3\ A^2$
capacitancia eléctrica	farad	F	$C\ V^{-1} = kg^{-1}\ m^{-2}\ s^4\ A^2$
flujo magnético	weber	Wb	$V\ s = kg\ m^2\ s^{-2}\ A^{-1}$
densidad de flujo magnético	tesla	T	$Wb\ m^{-2} = kg\ s^{-2}\ A^{-1}$
frecuencia	hertz	Hz	s^{-1}

AIII.4 PREFIJOS SI

Para designar múltiplos y submúltiplos de la unidad base, empleamos un prefijo estándar en el símbolo para la unidad. Estos prefijos se relacionan en la tabla AIII.4.

Ejemplos: 1 km = 10^3 m; 1 ns = 10^{-9} s.

Obsérvese que la unidad base para la masa, 1 kg, ya tiene un prefijo. No agregamos un segundo prefijo, en su lugar usamos un sólo prefijo sobre la unidad gramo. Así usamos ng y no pkg; mg y no μkg; Mg y no kkg. Cuando obtenemos una potencia o raíz de una unidad con prefijo la operación se hace sobre ambos.
ejemplos: 1 dm^3 significa 1 $(dm)^3$ y no 1 $d(m^3)$; 1 km^2 significa 1 $(km)^2$ y no 1 $k(m^2)$.

Tabla AIII.4
Prefijos SI

Submúltiplo	Prefijo	Símbolo	Múltiplo	Prefijo	Símbolo
10^{-1}	deci	d	10	deca	da
10^{-2}	centi	c	10^2	hecto	h
10^{-3}	mili	m	10^3	kilo	k
10^{-6}	micro	μ	10^6	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^9	giga	G
10^{-12}	pico	p	10^{12}	tera	T
10^{-15}	femto	f	10^{15}	peta	P
10^{-18}	ato	a	10^{18}	exa	E

AIII.5 ALGUNAS REGLAS GRAMATICALES

AIII.5.1 La impresión de los símbolos para unidades y prefijos

Los símbolos para la unidad y cualquier prefijo se imprimen ambos en tipo redondo sin espacio entre ellos. El símbolo para la unidad va seguido de un punto sólo si está al final de una frase y nunca es plural. Esto es,

10 kg, no 10 kg., ni 10 kgs.

Los símbolos para una unidad derivados de un nombre propio se escriben con mayúscula, pero el nombre de la unidad no.

ejemplos: 10 volts se simbolizan por 10 V; 100 joules se simbolizan por 100 J.

AIII.5.2 Símbolos para cantidades derivadas

El producto de dos unidades diferentes puede escribirse de las siguientes formas: N m o N × m o N · m. En este libro se emplea el primer método, dejando simplemente un espacio entre los símbolos.

Un cociente puede escribirse como kJ/mol o kJ mol^{-1} o de cualquier otra forma no ambigua. No debe emplearse más de una línea diagonal (/) en una expresión a menos que se usen paréntesis para evitar ambigüedad: escríbase (m/s)/(V/m), no m/s/V/m.

AIII.5.3 Encabezamientos de tablas y letreros de gráficas

Los elementos en las tablas de este libro son todos números. El encabezamiento de la tabla contiene el cociente de la cantidad física dividida entre la unidad. Por ejemplo, en la tabla AIV.1, el encabezamiento de la segunda columna es $\Delta H_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$. Obtenemos el valor para ΔH_f° igualando el encabezamiento de la tabla con el número de la tabla; para $O_3(g)$ encontramos $\Delta H_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1} = 142{,}7$; por consiguiente, $\Delta H_f^\circ = 142{,}7$ kJ mol^{-1} = = 142,7 kJ/mol.

En la tabla 7.1, están tabulados los valores de las constantes de la expresión $C_p/R = a + bT + cT^2 + \cdots$ El encabezamiento de la tercera columna es $b/10^{-3}\ \text{K}^{-1}$; para obtener el valor de b para el oxígeno, igualamos el número de la tabla con el encabezamiento de la columna: $b/10^{-3}\ \text{K}^{-1} = 1{,}6371$; entonces, $b = 1{,}6371 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$. Obsérvese que este encabezamiento también podía haberse escrito como: $1000b/\text{K}^{-1}$ o $1000b$ K o incluso (¡Dios no lo permita!) b kK. Mediante una elección adecuada del encabezamiento de la tabla, los elementos se presentan de una manera conveniente.

La misma idea se ha empleado al señalar los letreros de los ejes coordenados de las gráficas; en una gráfica de presión en función de la temperatura, el eje vertical podría tener el letrero p/MPa, y el eje horizontal T/K.

AIII.6 ECUACIONES CON PROBLEMAS DIMENSIONALES

La relación entre la temperatura Celsius, t, y la temperatura termodinámica, T, proporciona una ilustración del cálculo de cantidades. Hasta ahora hemos solido escribir

$$T = t + T_0,$$

donde $T_0 = 273{,}15$ K. Pero, según está, esta ecuación plantea un problema dimensional. La unidad para t es °C mientras que para T es K. Para ser exactos, tendríamos que escribir

$$T/\mathrm{K} = t/^\circ\mathrm{C} + T_0/\mathrm{K} = t/^\circ\mathrm{C} + 273{,}15.$$

Cada término de esta expresión es un número y la dificultad desaparece. Entonces, podríamos escribir para t,

$$t = (T/\mathrm{K} - 273{,}15)\,^\circ\mathrm{C}.$$

Como 1 °C = 1 K (exactamente) esta dificultad es tan imaginaria como real, pero debe recordarse este detalle.

La ecuación (11.50) es otro ejemplo de una dificultad dimensional. En un principio, era costumbre escribir la relación entre la constante de equilibrio en función de la presión y la constante de equilibrio de la concentración como

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu},$$

que dimensionalmente no tiene sentido. La forma actual de la ecuación (11.50) proporciona dos maneras correctas de escribir la ecuación; estas son

$$K_p = K_c\left(\frac{RT}{101{,}325\ \mathrm{J/mol}}\right)^{\Delta\nu} = K_c(0{,}08206\ T/\mathrm{K})^{\Delta\nu}.$$

Ambas formas tienen sentido dimensionalmente. La presencia de un engorroso factor numérico es el precio que pagamos por usar atmósferas y mol/l como unidades de concentración.

AIII.7 UN SIMBOLO-UNA CANTIDAD

Como regla general, el símbolo para una cantidad física no debe ser distinto para diferentes unidades de esa cantidad. Así, m debería ser la masa, no el número de kilogramos o el número de gramos; l debería ser la longitud, no el número de metros o el número de pies.

He violado deliberadamente esta regla al usar dos símbolos diferentes para la concentración volumétrica. El símbolo tradicional para la concentración volumétrica en unidades de mol por litro es c. Esta no es una unidad del SI en el sentido de que no se deriva directamente de las unidades básicas, sino que implica también un factor numérico. Es una unidad SI en el sentido de que emplea unidades SI correctas para la cantidad de sustancia (mol) y el volumen (dm^3). Como unidad de laboratorio, c permanecerá con nosotros largo tiempo. En vez de usar este símbolo para la unidad de concentración SI derivada simplemente de las unidades básicas, mol/m^3, he introducido el símbolo $\tilde{c}$ para la unidad básica de concentración del SI. El uso de $\tilde{c}$ en las ecuaciones evita engorrosos factores numéricos y confusiones con la concentración en moles por litro, De forma similar, he usado $\tilde{N}$ para el número de moléculas por metro cúbico.

Tabla III.5
Factores de conversión

$1\ l = 10^{-3}\ m^3$ (exactamente) $= 1\ dm^3$	$1\ Å = 10^{-10}\ m = 0{,}1\ nm = 100\ pm$
$1\ atm = 1{,}01325 \times 10^5\ Pa$ (exactamente)	1 pulgada = 2,54 cm (exactamente)
1 atm = 760 Torr (exactamente)	1 libra = 453,6 g
1 Torr = 1,000 mmHg	1 galón = 3,785 l
1 cal = 4,184 J (exactamente)	1 Btu = 1,055 kJ
1 erg = 1 dina cm $= 10^{-7}$ J (exactamente)	1 hp = 746 W
1 eV = 96,48456 kJ/mol	

Apéndice IV

Tabla AIV.1
Constantes fundamentales

Cantidad	Símbolos y equivalencias	Valor
Constante del gas	R	8,31441(26) J K^{-1} mol^{-1}
Cero de la escala Celsius	T_0	273,15 K exactamente
Atmósfera estándar	p_0	$1{,}01325 \times 10^5$ Pa exactamente
Volumen molar estándar del gas ideal	$V_0 = RT_0/p_0$	$22{,}41383(70) \times 10^{-3}$ m^3 mol^{-1}
Constante de Avogadro	N_A	$6{,}022045(31) \times 10^{23}$ mol^{-1}
Constante de Boltzmann	$k = R/N_A$	$1{,}380662(44) \times 10^{-23}$ J K^{-1}
Aceleración estándar de la gravedad	g	9,80665 m s^{-2} exactamente
Carga elemental	e	$1{,}602192(46) \times 10^{-19}$ C
Constante de Faraday	$F = N_A e$	96484,56(27) C mol^{-1}
Velocidad de la luz en el vacío	c	$2{,}99792458(1) \times 10^8$ m s^{-1}
Constante de Planck	h	$6{,}626176(36) \times 10^{-34}$ J s
	$\hbar = h/2\pi$	$1{,}0545887(57) \times 10^{-34}$ J s
Masa en reposo electrón	m	$9{,}109534(47) \times 10^{-31}$ kg
Masa en reposo protón	m_p	$1{,}6726485(86) \times 10^{-27}$ kg
Masa en reposo neutrón	m_n	$1{,}6749543(86) \times 10^{-27}$ kg
Unidad de masa atómica	1 u = 10^{-3} kg mol^{-1}/N_A	$1{,}6605655(86) \times 10^{-27}$ kg

Tabla AIV.1 *(Continuación)*
Constantes utilizadas con menos frecuencia y cantidades compuestas

Permeabilidad del vacío	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}\ \mathrm{V\,s^2\,C^{-1}\,m^{-1}}$ exactamente
Permitividad del vacío	$\epsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$	$8{,}85418782(5) \times 10^{-12}\ \mathrm{C\,V^{-1}\,m^{-1}}$
	$4\pi\epsilon_0$	$1{,}11265006(6) \times 10^{-10}\ \mathrm{C^2\,N^{-1}\,m^{-2}}$
	$1/4\pi\epsilon_0$	$8{,}9875518(5) \times 10^{9}\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}}$
Constante gravitacional	G	$6{,}6720(27) \times 10^{-11}\ \mathrm{m^3\,kg^{-1}\,s^{-2}}$
Constante de Rydberg	$R_\infty = me^4/8\epsilon_0^2 h^3 c$	$1{,}097373177(83) \times 10^{7}\ \mathrm{m^{-1}}$
Radio de Bohr	$a_0 = 4\pi\epsilon_0 h^2/me^2$	$5{,}2917706(44) \times 10^{-11}\ \mathrm{m}$
Energía de Hartree	$E_h = 2hcR_\infty = e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$	$4{,}359814(24) \times 10^{-18}\ \mathrm{J}$
Magnetón de Bohr	$\mu_B = eh/2m$	$9{,}274078(36) \times 10^{-24}\ \mathrm{J\,T^{-1}}$
Magnetón nuclear	$\mu_N = eh/2m_p$	$5{,}050824(20) \times 10^{-27}\ \mathrm{J\,T^{-1}}$
Momento magnético del electrón	μ_e	$9{,}284832(36) \times 10^{-24}\ \mathrm{J\,T^{-1}}$
Factor g de Lande para el electrón libre	$g_e = 2\mu_e/\mu_B$	2,0023193134(70)
Razón giromagnética del protón	γ_p	$2{,}6751987(75) \times 10^{8}\ \mathrm{s^{-1}\,T^{-1}}$

De *Pure and Applied Chemistry*, **51**: 1, 1979. Impreso con permiso. Los números entre paréntesis son la incertidumbre estimada de los últimos números del valor. Esta estimación es tres veces la desviación estándar.

Tabla AIV.2
Constantes matemáticas y series

$\pi = 3{,}14159265\ldots$

$e = 2{,}7182818\ldots$

$\ln x = 2{,}302585\ldots \log_{10} x$

$$\operatorname{sen} x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \cdots \qquad \text{(toda las } x\text{)}$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \cdots \qquad \text{(todas las } x\text{)}$$

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \cdots \qquad \text{(todas las } x\text{)}$$

$$\ln(1+x) = x - \tfrac{1}{2}x^2 + \tfrac{1}{3}x^3 - \tfrac{1}{4}x^4 + \cdots \qquad x^2 < 1$$

$$(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 - x^3 + \cdots \qquad x^2 < 1$$

$$(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots \qquad x^2 < 1$$

$$(1-x)^{-2} = 1 + 2x + 3x^2 + 4x^3 + \cdots \qquad x^2 < 1$$

Tabla AIV.3

MASAS ATOMICAS RELATIVAS 1979

(A escala según la masa atómica relativa, $A_r(^{12}C) = 12$)

Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa atómica
Actinio	Ac	89	227,0278	Litio	Li	3	6,941*
Aluminio	Al	13	26,98154	Lutecio	Lu	71	174,967*
Americio	Am	95	(243)	Magnesio	Mg	12	24,305
Antimonio	Sb	51	121,75*	Manganeso	Mn	25	54.9380
Argón	Ar	18	39,948	Mendelevio	Md	101	(258)
Arsénico	As	33	74,9216	Mercurio	Hg	80	200,59*
Astatino	At	85	(210)	Molibdeno	Mo	42	95,94
Azufre	S	16	32,06	Neodimio	Nd	60	144,24*
Bario	Ba	56	137,33	Neón	Ne	10	20,179
Berilio	Be	4	9,01218	Neptunio	Np	93	237,0482
Berquelio	Bk	97	247	Níquel	Ni	28	58,69
Bismuto	Bi	83	208,9804	Niobio	Nb	41	92,9064
Boro	B	5	10,81	Nitrógeno	N	7	14,0067
Bromo	Br	35	79,904	Nobelio	No	102	(259)
Cadmio	Cd	48	112,41	Oro	Au	79	196,9665
Calcio	Ca	20	40,08	Osmio	Os	76	190,2
Californio	Cf	98	(251)	Oxígeno	O	8	15,9994
Carbono	C	6	12,011	Paladio	Pd	46	106,42
Cerio	Ce	58	140,12	Plata	Ag	47	107,868
Cesio	Cs	55	132,9054	Platino	Pt	78	195,08*
Cinc	Zn	30	65,38	Plomo	Pb	82	207,2
Circonio	Zr	40	91,22	Plutonio	Pu	94	(244)
Cloro	Cl	17	35,453	Polonio	Po	84	(209)
Cobalto	Co	27	58,9332	Potasio	K	19	39,0983
Cobre	Cu	29	63,546*	Praseodimio	Pr	59	140,9077
Criptón	Kr	36	83,80	Prometio	Pm	61	(145)
Cromo	Cr	24	51,996	Protactinio	Pa	91	231,0359
Curio	Cm	96	(247)	Radio, Radium	Ra	88	226,0254
Disprosio	Dy	66	162,50*	Radón	Rn	86	(222)
Einsteinio	Es	99	(252)	Renio	Re	75	186,207
Erbio	Er	68	167,26*	Rodio	Rh	45	102,9055
Escandio	Sc	21	44,9559	Rubidio	Rb	37	85,4678*
Estaño	Sn	50	118,69*	Rutenio	Ru	44	101,07*
Estroncio	Sr	38	87,62	Samario	Sm	62	150,36*
Europio	Eu	63	151,96	Selenio	Se	34	78,96*
Fermio	Fm	100	(257)	Silicio	Si	14	28,0855*
Flúor	F	9	18,998403	Sodio	Na	11	22,98977
Fósforo	P	15	30,97376	Talio	Tl	81	204,383
Francio	Fr	87	(223)	Tantalio	Ta	73	180,9479
Gadolinio	Gd	64	152,25*	Tecnecio	Tc	43	(98)
Galio	Ga	31	69,72	Telurio	Te	52	127,60*
Germanio	Ge	32	72,59*	Terbio	Tb	65	158,9254
Hafnio	Hf	72	178,49*	Titanio	Ti	22	47,88*
Helio	He	2	4,00260	Torio	Th	90	232,0381
Hidrógeno	H	1	1,0079	Tulio	Tm	69	168,9342
Hierro	Fe	26	55,847*	Tungsteno	W	74	183,85*
Holmio	Ho	67	164,9304	Unnilhexo	(Unh)	106	(263)
Indio	In	49	114,82	Unnilpeuto	(Unp)	105	(262)
Iridio	Ir	77	192,22*	Unnilquadio	(Unq)	104	(261)
Iterbio	Yb	70	173,04*	Uranio	U	92	238,0289
Itrio	Y	39	88,9059	Vanadio	V	23	50,9415
Lantanio	La	57	138,9055*	Xenón	Xe	54	131,29*
Laurencio	Lr	103	(260)	Yodo	I	53	126,9045

Fuente: *Pure and Applied Chemistry*, **51**, 405 (1979). Con permiso.

Los valores se consideran fiables hasta ± 1 en el último dígito o ± 3 cuando van seguidos de un asterisco (*). Los valores entre paréntesis se utilizan para elementos radiactivos cuyos pesos atómicos no se pueden citar con exactitud sin conocer el origen de los elementos; el valor dado es el número másico atómico del isótopo de aquel elemento de vida media más larga conocida.

Apéndice V

Propiedades químicas termodinámicas a 298,15 K

Tabla AV.1

Sustancia	ΔH_f°/kJ mol^{-1}	ΔG_f°/kJ mol^{-1}	S°/J K^{-1} mol^{-1}	C_p°/J K^{-1} mol^{-1}
O(g)	249,17	231,75	160,946	21,91
O_2(g)	0	0	205,037	29,35
O_3(g)	142,7	163,2	238,82	39,20
H(g)	217,997	203,26	114,604	20,786
H_2(g)	0	0	130,570	28,82
OH(g)	38,95	34,23	183,64	29,89
H_2O(l)	−285,830	−237,178	69,950	75,291
H_2O(g)	−241,814	−228,589	188,724	33,577
H_2O_2(l)	−187,78	−120,42	109,6	89,1
F(g)	79,39	61,92	158,640	22,74
F_2(g)	0	0	202,685	31,30
HF(g)	−273,30	−275,40	173,665	29,13
Cl(g)	121,302	105,70	165,076	21,84
Cl_2(g)	0	0	222,965	33,91
HCl(g)	−92,31	−95,299	186,786	29,1
Br(g)	111,86	82,429	174,904	20,79
Br_2(l)	0	0	152,210	75,69
Br_2(g)	30,91	3,14	245,350	36,02
HBr(g)	−36,38	−53,43	198,585	29,14
I(g)	106,762	70,28	180,673	20,79
I_2(c)	0	0	116,139	54,44
I_2(g)	62,421	19,36	260,567	36,9
HI(g)	26,36	1,72	206,480	29,16
S(c, rómbico)	0	0	32,054	22,6
S(c, monoclínico)	0,33			
S(g)	276,98	238,27	167,715	23,67

Tabla AV.1 *(Continuación)*

Sustancia	ΔH_f°/kJ mol^{-1}	ΔG_f°/kJ mol^{-1}	S°/J K^{-1} mol^{-1}	C_p°/J K^{-1} mol^{-1}
$SO_2(g)$	−296,81	−300,19	248,11	39,9
$SO_3(g)$	−395,7	−371,1	256,6	50,7
$H_2S(g)$	−20,6	−33,6	205,7	34,2
$H_2SO_4(l)$	−813,99	−690,10	156,90	138,9
$N(g)$	472,68	455,57	153,189	20,79
$N_2(g)$	0	0	191,502	29,12
$NO(g)$	90,25	86,57	210,65	29,84
$NO_2(g)$	33,18	51,30	240,0	37,3
$N_2O(g)$	82,0	104,2	219,7	38,45
$N_2O_3(g)$	83,7	139,4	312,2	65,6
$N_2O_4(g)$	9,16	97,8	304,2	77,3
$N_2O_5(g)$	11	115	356	85
$NH_3(g)$	−45,94	−16,5	192,67	35,1
$HNO_3(l)$	−174,1	−80,8	155,6	109,9
$NOCl(g)$	51,7	66,1	261,6	44,69
$NH_4Cl(c)$	−314,4	−203,0	94,6	84,1
$P(g)$	316,5	278,3	163,085	20,79
$P_2(g)$	144,0	104	218,01	32,0
P_4(c, α, blanco)	0	0	164,4	95,36
$P_4(g)$	58,9	24,5	279,9	67,15
$PCl_3(g)$	−287	−268	311,7	71,8
$PCl_5(g)$	−375	−305	364,5	112,8
C(c, grafito)	0	0	5,74	8,53
C(c, diamante)	1,897	2,900	2,38	6,12
C(g)	716,67	671,29	157,988	20,84
CO(g)	−110,53	−137,15	197,556	29,12
$CO_2(g)$	−393,51	−394,36	213,677	37,11
$CH_4(g)$	−74,8	−50,8	186,15	35,31
HCHO(g)	−117	−113	218,7	35,4
$CH_3OH(l)$	−238,7	−166,4	127	82
$C_2H_2(g)$	226,7	209,2	200,8	43,9
$C_2H_4(g)$	52,3	68,1	219,5	43,6
$C_2H_6(g)$	−84,7	−32,9	229,5	52,6
$CH_3COOH(l)$	−485	−390	160	124
$C_2H_5OH(l)$	−277,7	−174,9	161	111,5
$C_6H_6(g)$	82,93	129,66	26,92	85,29
Si(c)	0	0	18,81	20
Si(g)	450	411	167,870	22,25
SiO_2(c, cuarzo-α)	−910,7	−856,7	41,46	44,4
$SiH_4(g)$	34	57	204,5	42,8
$SiF_4(g)$	−1614,95	−1572,7	282,65	73,6
Pb(c)	0	0	64,80	26,4
PbO(c, rojo)	−219,0	−188,9	66,5	45,8
$PbO_2(c)$	−277	−217,4	68,6	64,6
PbS(c)	−100	−99	91	49,5
$PbSO_4(c)$	−919,94	−813,2	148,49	103,21
Al(c)	0	0	28,35	24,4
Al_2O_3(c, corindón-α)	−1675,7	−1582	50,92	79,0
Zn(c)	0	0	41,63	25,4

Tabla AV.1 *(Continuación)*

Sustancia	ΔH_f°/kJ mol^{-1}	ΔG_f°/kJ mol^{-1}	S°/J K^{-1} mol^{-1}	C_p°/J K^{-1} mol^{-1}
Zn(g)	130,42	95,18	160,875	20,79
ZnO(c)	−350,46	−318,3	43,64	40,3
Hg(l)	0	0	75,90	27,98
Hg(g)	61,38	31,85	174,860	20,79
HgO(c, rojo)	−90,8	−58,56	70,3	44,1
Cu(c)	0	0	33,15	24,43
CuO(c)	−157	−130	42,6	42,3
Cu_2O(c)	−169	−146	93,1	63,6
Ag(c)	0	0	42,55	25,35
Ag_2O(c)	−31,0	−11,2	121	65,9
AgCl(c)	−127,070	−109,80	96,23	50,8
Ag_2S(c, α)	−32,6	−40,7	144,0	76,5
Fe(c, α)	0	0	27,3	25,1
$Fe_{0.947}O$(c, wurstita)	−266,3	−245,1	57,5	48,1
Fe_2O_3(c, hematites)	−824,2	−742,2	87,4	103,8
Fe_3O_4(c, magnetita)	−1118	−1015	146	143,4
FeS(c, α)	−100	−100,4	60,3	50,5
FeS_2(c, pirita)	−178	−167	52,9	62,2
Ti(c)	0	0	30,6	25,0
TiO_2(c, rutilo)	−945	−890	50,3	55,0
$TiCl_4$(l)	−803	−737	252,3	145,2
Mg(c)	0	0	32,68	24,9
MgO(c)	−601,5	−569,4	26,95	37,2
$MgCO_3$(c)	−1096	−1012	66	75,5
Ca(c)	0	0	41,6	25,3
CaO(c)	−635,09	−604,0	38,1	42,8
$Ca(OH)_2$(c)	−986,1	−898,6	83,4	87,5
CaC_2(c)	−60	−65	70,0	62,7
$CaCO_3$(c, calcita)	−1206,9	−1128,8	93	81,9
SrO(c)	−592	−562	54	45,0
$SrCO_3$(c)	−1220	−1140	97	81,4
BaO(c)	−554	−525	70,4	47,8
$BaCO_3$(c)	−1216	−1138	112	85,4
Na_2O(c)	−414,2	−375,5	75,1	69,1
NaOH(c)	−425,61	−379,53	64,45	59,5
NaF(c)	−573,65	−543,51	51,5	46,9
NaCl(c)	−411,15	−384,15	72.1	50,5
NaBr(c)	−361,06	−348,98	86,8	51,4
NaI(c)	−278,8	−286,1	98,5	52,1
Na_2SO_4(c)	−1387,1	−1270,2	149,6	128,2
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	−4327,3	−3647,4	592	
$NaNO_3$(c)	−467,9	−367,1	116,5	92,9
KF(c)	−567,3	−537,8	66,6	49,0
KCl(c)	−436,75	−409,2	82,6	51,3
$KClO_3$(c)	−397,7	−296,3	143	100,2
$KClO_4$(c)	−432,8	−303,2	151	112,4
KBr(c)	−393,80	−380,7	95,9	52,3
KI(c)	−327,90	−324,89	106,3	52,9

g: gas; l: líquido; c: cristal.

Los valores de la tabla AV.1 se calcularon con los datos de D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey y R. H. Schumm, en *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, NBS Technical Notes 270-3, 4, 5, 6, 7 y 8.

Para obtener los valores en joules, los valores tabulados en calorías se multiplicaron por 4,184. El producto se redondeó para evitar la impresión de una mayor exactitud de lo que justificarían los datos originales. Por ejemplo, el dato de la NBS para la entropía de HgO(rojo) es 16,80 cal/K mol; entonces, $16{,}80 \times 4{,}184 = 70{,}291$ J/K mol. Esto se redondeó a 70,3 J/K mol en vez de 70,29. En consecuencia, los valores pueden conocerse con una mayor exactitud que los indicados aquí.

Algunos valores se tomaron de CODATA Boletín núm. 28, *Recommended Key Values of Thermodynamics*, 1977.

Tablas de caracteres de grupo

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
a_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
a_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
b_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
b_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
a_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
a_2	1	1	−1	R_z	
e	2	−1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
a_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
b_g	1	−1	1	−1	R_x, R_y	xz, yz
a_u	1	1	−1	−1	z	
b_u	1	−1	−1	1	x, y	

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
a_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
b_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
b_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
b_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
a_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
b_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
b_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
b_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
a_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
a_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
e'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
a_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
a_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
e''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

Apéndice VII

Respuestas a problemas

Nota 1. Cifras significativas. En aquellos problemas en los que se asignan valores nominales de variables para ilustrar un cálculo, he decidido (con bastante arbitrariedad) registrar las respuestas numéricas hasta tres cifras significativas, a menos que exista una razón clara en un problema determinado para hacer otra cosa. Por ejemplo, «¿qué volumen ocupa un mol de gas ideal a 2 atm de presión y 20 °C?» La respuesta se da como 12,0 l. El «un mol», las «2 atm» y los «20 °C» son valores nominales dados para ilustrar el uso de la ley del gas ideal. Pueden tomarse como exactos en el cálculo. No veo necesidad alguna para escribir 1,00 mol, 2,00 atm y 20,0 °C cada vez que se proponga un cálculo. Por otro lado, si el enunciado del problema implica una medición, entonces deben seguirse las reglas para las cifras significativas. Por ejemplo, «Una muestra de metano se somete a una presión de 745 mmHg a una temperatura de 22,0 °C en un volumen de 175 ml. ¿Cuál es la masa del gas suponiendo un comportamiento ideal? La respuesta es 0,113 g, pero esta vez se registran las tres cifras significativas debido a las tres de 175 ml. El estudiante debe estar atento a casos en los que el número de cifras significativas disminuye, como sucede con frecuencia en las operaciones de sustracción. He tratado de especificar los datos cuidadosamente en tales problemas de manera que no exista ambigüedad alguna en el cálculo.

Nota 2. Todos los problemas se resolvieron utilizando una calculadora programable de memoria continua; todas las constantes fundamentales se almacenaron en la memoria de la calculadora con toda su exactitud. Por tanto, el valor de R usado fue siempre 8,31441 J/K mol, el de N_A, $6{,}022045 \times 10^{23}$/mol, y siempre se calculó T como $T = 273{,}15 + t$. Como consecuencia, las respuestas del libro pueden mostrar diferencias menores en la última cifra significativa de las calculadas usando $R = 8{,}31$ J/K mol, $T_0 = 273$ K, y $N_A = 6{,}02 \times \times 10^{23}$/mol. Confío en que esto no le quitará el sueño a nadie.

Nota 3. En aquellos problemas en los que las cantidades se determinan a partir de la pendiente y la ordenada al origen de una línea recta o de ambas, la pendiente y la ordenada en el origen se calcularon utilizando el ajuste de mínimos cuadrados para los datos (el programa de regresión lineal construido en la calculadora).

Capítulo 2

2.1 449 °C **2.2** 300 mol; 9,6 kg **2.3** 892,1 μg **2.4** (a) 818,3 μg (b) 142,2 cm^3
2.5 «R» = 10,1325 J/K mol; «N_A» = $7,339 \times 10^{23}$/«mol»; «M_H» = 1,228 g/«mol»; «M_0» = 19,50 g/«mol»
2.6 $\alpha = 1/T$ **2.7** $\kappa = 1/p$ **2.8** $(\partial p/\partial T)_V = \alpha/\kappa$
2.9 (p/atm, mol %) (a) H_2: 6,15, 94,2 %; O_2: 0,38, 5,8 %; p_t/atm = 6,53
(b) N_2: 0,440, 53,3 %; O_2: 0,385, 46,7 %; p_t/atm = 0,825
(c) CH_4: 0,769, 51,5 %; NH_3: 0,724, 48,5 %; p_t/atm = 1,493
(d) H_2: 6,15, 97,3 %; Cl_2: 0,17, 2,7 %; p_t/atm = 6,32
2.10 (p/atm: N_2, O_2, Ar) 0,762, 0,205, 0,0098; (x_i: N_2, O_2, Ar, H_2O) 0,762, 0,205, 0,0098, 0,023
2.11 (a) 69 % N_2, 18 % O_2, 0,88 % Ar, 12 % H_2O
(b) 12,2 l (c) 0,993
2.12 30 l **2.13** 20 % O_2, 80 % H_2 **2.14** (a) 98,0 % N_2, 2,0 % H_2O (b) 10,2 l
2.15 10,3 mol % H_2 **2.16** 0,747 N_2, 0,101 O_2, 0,086 H_2O, 0,058 CO_2, 0,010 Ar
2.17 59,9 % butano **2.18** 154,7 g/mol
2.19 (a) 5,64 g/mol (b) 56,4 g/mol (c) 56,4 kg/mol (d) polímeros
2.20 633 Torr; 462 Torr
2.21 (a) $5,8 \times 10^{-20}$ m (b) Sí. Las papas tratan de llegar lo más cerca posible del fondo.
2.22 +0,024 atm
2.23 (p_i/atm) N_2: $2,44 \times 10^{-3}$; CO_2: $0,0701 \times 10^{-3}$; p_t/atm = $2,51 \times 10^{-3}$; $x_{N_2} = 0,972$
(b) $1,10 \times 10^6$ mol
2.24 (p/atm: 50 km, 100 km; mol %: 50 km, 100 km)
N_2: ($3,06 \times 10^{-3}$, $1,20 \times 10^{-5}$; 89,0 %, 87,7 %)
O_2: ($3,73 \times 10^{-4}$, $6,66 \times 10^{-7}$; 10,8 %, 4,86 %)
Ar: ($3,44 \times 10^{-6}$, $1,27 \times 10^{-9}$; 0,100 %, 0,00930 %)
CO_2: ($5,0 \times 10^{-8}$, $8,2 \times 10^{-12}$; 0,0014 %, $6,0 \times 10^{-5}$ %)
Ne: ($3,3 \times 10^{-7}$, $6,1 \times 10^{-9}$; 0,0097 %, 0,045 %)
He: ($2,3 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-6}$; 0,066 %, 7,5 %)
p_{total}/atm: 50 km: $3,44 \times 10^{-3}$; 100 km: $1,37 \times 10^{-5}$
2.25 0,924 c_0 **2.26** (a) 38 cm (b) $9,71 \times 10^{-4}$ mol/l (c) $1,94 \times 10^{-4}$ mol
2.27 $c_{top} = 0,098$ mol/m^3, $c_0 = 0,102$ mol/m^3
2.28 (a) 65,2 kg/mol (b) 6,36 g (c) 0,244 mol/m^3 **2.29** 1,41 km **2.30** 53
2.32 (a) $p_i = \tilde{c}_i RT$ (b) Si $r_i = n_i/n_1$, entonces $p_1 = p/(1 + \Sigma r_i)$; $p_i = r_i p/(1 + \Sigma r_i)$
2.34 10 km, 0,81; 15 km, 0,73
2.35 (a) $N = \tilde{N}_0 ART/Mg$, donde A = área de la Tierra, $\tilde{N}_0$ = número de moléculas/m^3 en el estado fundamental. (c) $5,27 \times 10^{18}$ kg.
2.36 (a) $\langle x_i \rangle = (x_i^0/M_i)/\Sigma x_i^0/M_i$ (b) N_2: 0,804; O_2: 0,189; Ar: 0,007
2.37 $Z = (RT/Mg)\ln 2$
2.38 [(V/n)/(l/mol): α_e, $\alpha = 0$] 2 atm: 13,7, 12,2; 1 atm: 28,6, 24,5; $\frac{1}{2}$ atm: 60,3, 48,9
2.39 $Z = 1 + \alpha$; cuando $p \to 0$, $\alpha \to 1$ y $Z \to 2$; N_2O_4 se convierte en $2NO_2$.

Capítulo 3

3.1 12,1 cm^3/mol **3.2** $a = 0,018$ Pa m^6/mol^2, $b = 2,0 \times 10^{-5}$ m^3/mol
3.3 $a = 0,212$ Pa m^6/mol^2, $b = 1,89 \times 10^{-5}$ m^3/mol, $R = 5,15$ J/K mol;
$a = 0,553$ Pa m^6/mol^2, $b = 3,04 \times 10^{-5}$ m^3/mol, $\bar{V}_c = 9,13 \times 10^{-5}$ m^3/mol
3.4 $a = 3p_c\bar{V}_c^2T_c$; $b = \frac{1}{3}\bar{V}_c$; $R = 8p_c\bar{V}_c/T_c$ **3.5** $a = e^2p_c\bar{V}_c^2$; $b = \frac{1}{2}\bar{V}_c$; $R = \frac{1}{2}e^2p_c\bar{V}_c/T_c$
3.6 (a) 0,520 l/mol (b) 0,195 l/mol (c) 0,146 l/mol
3.7 De 100 °C a 25 °C, p disminuye treinta veces, $1/T$ aumenta sólo en 1,2.
3.8 (p/atm, Z); 200 K: (100, 0,513); (200, 0,270); (400, 0,954); (600, 3,91); (800, 10,01); (1000, 20,12); 1000 K: (100, 1,0218); (200, 1,0500); (400, 1,1288); (600, 1,244); (800, 1,401); (1000, 1,608).
3.9 0,1942 l/mol **3.10** B-B: 0,2673 l/mol; vdW: 0,3818 l/mol
3.11 (B-B; vdW); O_2: (399,5 K, 522 K); CO_2: (867,8 K, 1026 K)
3.12 (a) $7,914 \times 10^{-5}$ m^3/mol (b) 311,3 atm
3.13 $\alpha = (1/T)[1 + (2a/RT^2)(p/RT)]/[1 + (b - a/RT^2)(p/RT)]$; $T = (a/Rb)^{1/2}$

3.15 $(-dp/p) = (Mg/ZRT)dz$; $\ln(p/p_0) + B(p - p_0) = -Mgz/RT$
3.18 $T = \sqrt{2a/Rb}$; $(\partial Z/\partial p)_{máx} = b^2/4a$

Capítulo 4

4.1 (m/s; 300 K, 500 K); c_{rem}: 484, 624; $\langle c \rangle$: 446, 575; c_{mp}: 395, 510; las velocidades del H_2 son cuatro veces mayores.
4.2 (a) $\langle c_{O_2} \rangle = 440$ m/s; $\langle c_{CCl_4} \rangle = 2{,}19$ (b) $6{,}07 \times 10^{-21}$ J; la misma energía cinética.
4.3 (a) 3,74 kJ/mol, 6,24 kJ/mol (b) $6{,}21 \times 10^{-21}$ J **4.4** $3{,}24 \times 10^{-10}$ m/s; 98 años
4.5 10 km; 12 km **4.6** 96,6 K; 0,00925 **4.7** $(3 - 8/\pi)^{1/2}(kT/m)^{1/2}$ **4.8** $(\frac{3}{2})^{1/2}kT$
4.9 (a) $\langle t \rangle = (2m/\pi kT)^{1/2}$ (b) $(1 - 2/\pi)^{1/2}(m/kT)^{1/2}$ (c) 0,333 **4.10** 0,310 **4.11** $\frac{1}{2}kT$
4.12 kT: 0,572; $2kT$: 0,262; $5kT$: 0,018; $10kT$: $1{,}62 \times 10^{-4}$ **4.13** 0,766 **4.14** 0,676
4.15 (a) $9{,}48 \times 10^{-22}$ (b) $3{,}0 \times 10^{-304}$ (c) $4{,}33 \times 10^{-14}$ (d) $4{,}4 \times 10^{-14}$
4.16 0,0661; 0,198; 0,314 **4.17** $(\bar{C}_v/R)_{total} = 3{,}059$; 3,307; 3,396
4.18 [θ_s, $(\bar{C}_v/R)_{vib}$]: (3,360 kK, 0,001618); (1,890 kK, 0,07114); (954,1 K, 0,4536); (954,1 K, 0,4536)
4.19 $2{,}58 \times 10^{13}$ Hz **4.20** 0,04540; 0,1707; 0,7241; 0,9207; 0,9638
4.21 $\bar{C}_v/R$: 3,0274; 3,2256; 3,9363; 5,0399 **4.22** (a) 0,229 (b) $1{,}024 \times 10^{-9}$
4.23 0,0831 **4.24** 0,6931; 447 K

Capítulo 5

5.1 46 atm **5.3** 32,2 kJ/mol **5.4** $p_\infty = 1{,}450 \times 10^6$ atm; $p_{298} = 0{,}02819$ atm
5.5 $1/T = (1/T_0) + (M_{aire}gz/Q_{vap}T_a)$; 94 °C **5.9** 118,1 kJ/mol; 1177 K
5.10 $a = \alpha_0$; $b = \frac{1}{2}(\alpha' + \alpha_0^2)$; $c = \frac{1}{6}(\alpha'' + 3\alpha'\alpha_0 + a_0^3)$

Capítulo 6

6.1 400 kJ **6.2** 0,098 J **6.3** 12 kJ **6.4** (a) 31 % (b) Ninguna
6.5 (a) (t, t'): (0, 0); (25, 2,52); (50, 11,7); (75, 37,6); (100, 100)
(b) (p/mmHg, t'): (40, 0,40); (100, 2,6); (400, 19,7); (760, 46,5)
6.6 $t' = t[1 + b(t - 100)/(a + 100b)]$ **6.7** 409,83

Capítulo 7

7.1 (a) −30,3 K (b) 0 K (c) 10,1 K **7.2** 12,6 J/K **7.3** $Q = W = 4$ kJ; $\Delta U = \Delta H = 0$
7.4 (a) $Q = W = 8{,}22$ kJ; $\Delta U = \Delta H = 0$ (b) $Q = W = -8{,}22$ kJ; $\Delta U = \Delta H = 0$
7.5 $Q = W = -20{,}3$ kJ; $\Delta U = \Delta H = 0$
7.6 $W_{rev} = nRT \ln(V_2/V_1) + n^2(RTb - a)[(1/V_1) - (1/V_2)]$
7.7 $Q = 2746$ J/mol; $W = 2727$ J/mol; $\Delta U = 18{,}5$ J/mol; $\Delta H = 31{,}7$ J/mol
7.8 $Q_p = \Delta H = -1599$ J/mol; $W = -624$ J/mol; $\Delta U = -935$ J/mol
7.9 $Q_V = \Delta U = 1560$ J/mol; $W = 0$; $\Delta H = 2180$ J/mol
7.10 $\Delta U = 9{,}4$ kJ/mol; $\Delta H = 11{,}9$ kJ/mol
7.11 (a) $W = 830$ J/mol (b) $Q = -1250$ J/mol; $\Delta U = -2080$ J/mol; $\Delta H = -2910$ J/mol
7.12 (a) $W = 105$ mJ (b) $Q_p = \Delta H = 20{,}90$ kJ; $\Delta U = 20{,}90$ kJ
7.13 *Caso 1:* $T_2 = 1380$ K; $Q = 0$; $\Delta U = -W = 13{,}5$ kJ/mol; $\Delta H = 22{,}4$ kJ/mol
Caso 2: $T_2 = 1071$ K; $Q = 0$; $\Delta U = -W = 16{,}0$ kJ/mol; $\Delta H = 22{,}4$ kJ/mol
Para n moles, T_2 es la misma; W, ΔU y ΔH son n veces mayores.
7.14 *Caso 1:* $T_2 = 754$ K; $Q = 0$; $\Delta U = -W = 5{,}66$ kJ/mol; $\Delta H = 9{,}44$ kJ/mol
Caso 2: $T_2 = 579$ K; $Q = 0$; $\Delta U = -W = 5{,}80$ kJ/mol; $\Delta H = 8{,}12$ kJ/mol
7.15 *Caso 1:* $T_2 = 192$ K; $Q = 0$; $\Delta U = -W = -1{,}35$ kJ/mol; $\Delta H = -2{,}24$ kJ/mol
Caso 2: $T_2 = 223$ K; $Q = 0$; $\Delta U = -W = -1{,}60$ kJ/mol; $\Delta H = -2{,}24$ kJ/mol
7.16 *Caso 1:* $T_2 = 119$ K; $Q = 0$; $\Delta U = -W = -2{,}26$ kJ/mol; $\Delta H = -3{,}76$ kJ/mol
Caso 2: $T_2 = 155$ K; $Q = 0$; $\Delta U = -W = -3{,}01$ kJ/mol; $\Delta H = -4{,}22$ kJ/mol
7.17 $T_2 = 202$ K; $Q = 0$; $\Delta U = -W = -1{,}20$ kJ/mol; $\Delta H = -2{,}00$ kJ/mol
7.18 $Q = 0$; $\Delta U = -W = -208$ J/mol; $\Delta H = -291$ J/mol
7.19 $T_2 = 235$ K; $Q = 0$; $\Delta U = -W = -1{,}21$ kJ/mol; $\Delta H = -1{,}69$ kJ/mol

7.20 (a) 110,5 kPa (b) 107,9 kPa **7.21** 1,66
7.22 $Q = 0$; $\Delta U = -W = 624$ J/mol; $\Delta H = 873$ J/mol
7.23 $p_2 = 452$ kPa; $Q = 0$; $\Delta U = -W = 6{,}24$ kJ/mol; $\Delta H = 8{,}73$ kJ/mol
7.24 (a) $\Delta U = \Delta H = 0$; $Q = W = 1{,}69$ kJ/mol
(*b*) $W = 0$; $Q_V = \Delta U = 1{,}00$ kJ/mol; $\Delta H = 1{,}66$ kJ/mol
(a) + (*b*): $Q = 2{,}69$ kJ/mol; $W = 1{,}69$ kJ/mol; $\Delta U = 1{,}00$ kJ/mol; $\Delta H = 1{,}66$ kJ/mol
7.25 (a) $\Delta U = \Delta H = 0$; $Q = W = 0{,}50$ kJ/mol
(b) $W = 0$; $Q_V = \Delta U = -1{,}04$ kJ/mol; $\Delta H = -1{,}46$ kJ/mol
(a) + (b): $Q_V = -0{,}54$ kJ/mol; $W = 0{,}50$ kJ/mol; $\Delta U = -1{,}04$ kJ/mol; $\Delta H = -1{,}46$ kJ/mol
7.26 (a) $M = (nRT/gh)(1 - p_2/p_1)$ (b) $M' = (nRT/gh)[(p_1/p_2) - 1]$
(c) $M' - M = (nRT/gh)(p_1 - p_2)^2/p_1p_2$
(d) $M = 1{,}27$ Mg; $M' = 2{,}54$ Mg; $M' - M = 1{,}27$ Mg
7.27 (a) $W = RT[2 - (P'/p_1) - (p_2/P')]$ (b) $P' = (p_1p_2)^{1/2}$ (c) $W_{máx} = 2RT[1 - (p_2/p_1)^{1/2}]$
7.28 −9004 J/mol
7.29 (a) $Q_p = \Delta H = 6195{,}3$ J/mol; $W = 1662{,}9$ J/mol; $\Delta U = 4532{,}4$ J/mol
(b) $Q_V = \Delta U = 4532{,}4$ J/mol; $W = 0$; $\Delta H = 6195{,}3$ J/mol
7.30 −3,54 kJ/mol **7.31** 490 atm **7.32** 60 atm
7.33 $Q = 0$; $W = 2400$ J/mol; $\Delta U = -2400$ J/mol; $\Delta H = -2900$ J/mol
7.34 3,47 kJ/mol
7.35 (a) −285,4 kJ/mol (b) −562,0 kJ/mol (c) 142 kJ/mol (d) 172,45 kJ/mol
(e) −128,2 kJ/mol (f) −851,5 kJ/mol (g) −179,06 kJ/mol (h) −128 kJ/mol
(i) 178,3 kJ/mol
7.36 (a) −287,9 kJ/mol (b) −558,3 kJ/mol (c) 144 kJ/mol (d) 169,97 kJ/mol
(e) −120,8 kJ/mol (f) −851,5 kJ/mol (g) −176,58 kJ/mol (h) −130 kJ/mol
(i) 175,8 kJ/mol
7.37 (a) 49,07 kJ/mol (b) −631,12 kJ/mol **7.38** −59,8 kJ/mol
7.39 (a) −5635 kJ/mol (b) −2232 kJ/mol (c) 1195 J/K
7.40 (a) −1366,9 kJ/mol (b) −277,6 kJ/mol
7.41 FeO: −266,3 kJ/mol; Fe_2O_3: −824,2 kJ/mol
7.42 (a) −937 kJ/mol (b) −933 kJ/mol **7.43** H_2S: −20,6 kJ/mol; FeS_2: −178 kJ/mol
7.44 −180 kJ/mol
7.45 (a) 44,016 kJ/mol (b) 2,479 kJ/mol (c) 41,537 kJ/mol (d) 40,887 kJ/mol
7.46 −45,98 kJ/mol **7.47** 132,86 kJ/mol **7.48** −223,91 kJ/mol **7.49** −53,87 kJ/mol
7.50 298 K: −1255,5 kJ/mol; 1000 K: −1259,8 kJ/mol **7.51** −812,2 kJ/mol
7.52 (a) −73 kJ/mol (b) −804 kJ/mol **7.53** −57,18 kJ/mol
7.54 −61,9 kJ/mol; −68,3 kJ/mol
7.55 [*n*Aq; ΔH_S/(kJ/mol)]: (1; −27,80); (2; −41,45); (4; −53,89); (10; −66,54); (20; −70,93); (100; −73,65); (∞; −95,28)
7.56 [ΔH/(kJ/mol); ΔU/(kJ/mol)] (a) (428,22; 425,74) (b) (926,98; 922,02) (c) (498,76; 496,28)
7.57 SiF: 596 kJ/mol; SiCl: 398 kJ/mol; CF: 490 kJ/mol; NF: 279 kJ/mol; OF: 215 kJ/mol; HF: 568 kJ/mol
7.58 (a) 415,9 kJ/mol (b) 330,6 kJ/mol (c) 589,3 kJ/mol (d) 810,8 kJ/mol
7.59 302,4 kJ/mol **7.60** (a) 7500 K (b) 2900 K (c) 5100 K **7.61** 27 unidades
7.62 6,9 min **7.63** Para $\Delta p = 10$ atm, $\Delta H = 18{,}2$ J/mol; para $\Delta T = 10$ K, $\Delta H = 753$ J/mol.
7.64 3,78 °C
7.65 (a) 1,667 (b) 1,286 (c) 1,167 (d) $\gamma_{Ar} = 1{,}667$; $\gamma_{N_2} = 1{,}400$; $\gamma_{I_2} = 1{,}292$; $\gamma_{H_2O} = 1{,}329$
(e) $\gamma = 1$

Capítulo 8

8.1 (a) Máquina de Carnot inversa; $W_{comp} = 0$.
(b) Máquina de Carnot directa; $Q_{2,comp} = 0$.
8.2 0,251
8.3 (a) 62,7 % (b) 41,9 % menos 5 % de otras pérdidas = 37 % (c) 119 Mg/h
(d) 36 200 MJ/min (e) 9,2 °C

8.4 (a) 80% (b) 1500 K **8.5** 62 m² **8.6** 640 W **8.7** 0,24 hp **8.8** 457 g/min
8.9 0,52 hp **8.10** 255 K **8.11** 2,79 m²
8.12 (a) 8,98 (b) 0,63
(c) Caso (a): El horno proporciona 0,081 de la energía suministrada por la bomba de calor por unidad de combustible fósil consumido. La bomba de calor es más económica. Caso (b): El horno suministra 1,16 de la energía proporcionada por la bomba de calor. El horno es más económico.
8.13 (a) 2,2 (b) 7,5% **8.14** Alta temperatura: 23,0; Baja temperatura: 10,0
8.15 $\eta = 36{,}0$; EER = 128
8.16 (a) $t = 373{,}15(1 - 273{,}15/T)$ (b) $t = T - 273{,}15$
8.17 (a) $-R \ln 2 = -5{,}76$ J/K mol (b) $-R \ln 2$ (c) $+R \ln 2$
(d) $R \ln 2 \neq 0$; obsérvese que $\Delta S_1 > Q_1/T$.

Capítulo 9

9.1 (a) 13,7 J/K mol (b) 22,8 J/K mol (c) Tres veces mayor en cada caso.
9.2 (a) 47,948 J/K mol (b) 178,540 J/K mol **9.3** 13,2 J/K mol
9.4 (a) 11,71 J/K mol (b) 40,06 J/K mol **9.5** 25,00 J/K mol **9.6** 81,5 J/K mol
9.7 (a) 1,03 J/K mol S (b) 3,14 J/K mol S (c) 8,2 J/K mol S_8; 25,1 J/K mol S_8
9.8 (a) 23,488 J/K mol (b) 154,443 J/K mol **9.9** 209,58 J/K mol
9.10 (a) 99,89 J/K mol (b) 18,47 kJ/mol **9.11** 33,77 J/K mol
9.12 $\Delta H = 2849{,}5$ J/mol; $\Delta S = 8{,}8934$ J/K mol
9.13 (a) 5,763 J/K mol (b) 28,82 J/K mol
9.14 16,021 J/K mol **9.15** 10,1 J/K mol
9.16 $Q = 487$ J/mol; $\Delta U = 187$ J/mol; $\Delta H = 312$ J/mol; $\Delta S = 6{,}78$ J/K mol
9.17 $Q = 2747$ J/mol; $W = 2728$ J/mol; $\Delta U = 18{,}5$ J/mol; $\Delta H = 31{,}7$ J/mol; $\Delta S = 9{,}152$ J/K mol
9.18

	Q/(J/mol)	W/(J/mol)	ΔU/(J/mol)	ΔH(J/mol)	ΔS/(J/K mol)	(Q/T)/(J/K mol)
(a)	1250	0	1250	2080	3,59	—
(b)	2080	830	1250	2080	5,98	—
(c)	1730	1730	0	0	5,77	5,77
(d)	1250	1250	0	0	5,77	4,17
(e)	0	0	0	0	5,77	0
(f)	0	748	−748	−1250	1,12	0
(g)	0	910	−910	−1520	0	0

9.19 16,49 J/K mol **9.20** $\gamma = 0{,}00063276$ J/K² mol; $a = 0{,}00007222$ J/K⁴ mol
9.21 26,80 J/K mol **9.22** (a) −0,377 J/K mol (b) −0,369 J/K mol
9.23 −0,0355 J/K mol; −0,0355 J/K mol **9.24** $(\partial S/\partial p)_T = -V\alpha$ **9.25** $\Delta T = -1{,}49$ K
9.27 Estado final: 11,2 g de hielo y 38,8 g de H_2O líquida a 0 °C; $\Delta H = 0$; $\Delta S = 0{,}50$ J/K
9.28 (a) 0,28 g; 0,01 J/K mol (b) 0,77 g; 0,02 J/K (c) 34 g; 0,6 J/K (d) 123 g; 1,6 J/K
9.29 (a) Todo es líquido a 66,7 °C (b) 24 J/K **9.30** (a) 108 g (b) 144 J/K
9.31 (a) 15 (b) 15 (c) $\frac{3}{5}$ **9.32** (a) 10 (b) 1 (c) 2; $\Delta S = k \ln 2$
9.33 (a) N_c^N (b) $N_c(N_c - 1)(N_c - 2)\ldots[N_c - (N - 1)] = N_c!/(N_c - N)!$ (c) 0,4927
9.34 18,27 J/K mol
9.35 [x_a, S_{mez}/(J/K mol)]: (0,0); (0,2, 4,16); (0,4, 5,60); (0,5, 5,76); (0,6, 5,60); (0,8, 4,16); (1,0, 0)

Capítulo 10

10.1 $a/\bar{V}^2$ **10.3** 5,29 J/mol; 120 J/mol
10.4 (a) $(\partial S/\partial V)_T = R/(\bar{V} - b)$ (b) $\Delta S = R \ln[(\bar{V}_2 - b)/(\bar{V}_1 - b)]$ (c) $\Delta S_{vdW} > \Delta S_{id}$
10.5 $(\partial U/\partial V)_T = 2a/T\bar{V}^2$; $(\partial U/\partial V)_T = [a/\bar{V}(\bar{V} - b)]e^{-a/RT\bar{V}}$
10.6 $p = T(\partial p/\partial T)_V$; $p = Tf(V)$
10.9 (a) $\Delta H = -2{,}48$ kJ/mol; $\Delta S = -38{,}9$ J/K mol
(b) $\Delta H = -1{,}75$ kJ/mol; $\Delta S = -38{,}6$ J/K mol
(c) Para ambos casos: $\Delta H_{id} = 0$; $\Delta S_{id} = -38{,}3$ J/K mol
10.10 $\Delta H = -4{,}120$ kJ/mol; $\Delta S = -55{,}946$ J/K mol **10.12** $\bar{C}_p\mu_{JT} = (2a/RT) - b$

10.14 $-3{,}44$ kJ/mol
10.15 (a) $\bar{A} = \bar{A}^\circ(T) - RT\ln(V/V^\circ)$ (b) $A = \bar{A}^\circ - RT\ln[(\bar{V} - b)/(\bar{V}^\circ - b)] - [a/\bar{V}) - a/\bar{V}^\circ)]$
10.16 $-8{,}03$ kJ/mol
10.17 $\Delta G = RT\ln(p/p^\circ) + (b - a/RT)(p - p^\circ)$ donde $p^\circ = 1$ atm **10.18** $-7{,}92$ kJ/mol
10.19 (a) 5,74 kJ/mol (b) 16 J/mol (c) 6,4 J/mol (d) 24 J/mol
10.20 $\ln f = \ln p + (b - a/RT)(p/RT)$ **10.23** Hacer las derivadas cruzadas iguales.
10.26 $p\kappa \ll T\alpha$; -3.55 J/atm
10.29 (a) $\bar{S} = \bar{S}^\circ(T) - R\ln p$; $\bar{V} = RT/p$; $\bar{H} = \mu^\circ(T) + T\bar{S}^\circ(T) = \bar{H}^\circ(T)$; $U(T) = \bar{H}^\circ(T) - RT = U^\circ(T)$
(b) $\bar{S} = \bar{S}^\circ(T) - R(\ln p) - ap/RT^2$; $\bar{V} = (RT/p) + b - (a/RT)$; $\bar{H} = \bar{H}^\circ(T) + [b - (2a/RT)]p$, donde $\bar{H}^\circ(T) = \mu^\circ(T) + T\bar{S}^\circ(T)$; $\bar{U} = \bar{H}^\circ - RT - (ap/RT) = \bar{U}^\circ(T) - ap/RT$

Capítulo 11

11.2 $[p/\text{atm}, \mu/(\text{kJ/mol})]$: $(\frac{1}{2}, -18{,}2)$; $(2, -14{,}8)$; $(10, -10{,}8)$; $(100, -5{,}1)$
11.3 (a) $-34{,}4$ kJ (b) $-47{,}3$ kJ (c) $-12{,}9$ kJ
11.4 (a) 18,7 J/K (b) $-5{,}58$ kJ
(c) y (d) $(\xi/\text{mol}, \Delta G_{\text{mez}}/\text{kJ}, G/\text{kJ})$; $(0, -5{,}58, -5{,}58)$; $(0{,}2, -7{,}57, -14{,}17)$; $(0{,}4, -7{,}81, -21{,}0)$; $(0{,}6, -6{,}97, -26{,}8)$; $(0{,}8, -4{,}90, -31{,}3)$; $(1{,}0, 0, -33{,}0)$
(e) $\xi_e = 0{,}939$ mol; $G = -33{,}2$ kJ
11.5 (a) $\Delta G_{\text{mez}} = 12RT\{\frac{1}{3}\ln\frac{1}{3} + [(8 - n)/12]\ln[(8 - n)/12] + (n/12)\ln(n/12)\}$ (b) $n = 4$ mol
(c) $-2{,}74$ kJ/mol
11.7 (a) $G = \mu^\circ_{H_2(g)} + \mu^\circ_{I_2(g)} + \xi\Delta G^\circ + 2RT[\ln p + (1 - \xi)\ln\frac{1}{2}(1 - \xi) + \xi\ln\xi]$
(b) $G = \mu^\circ_{H_2(g)} + \mu^\circ_{I_2(s)} + \xi\Delta G^\circ + RT[(1 - \xi)\ln(1 - \xi) + 2\xi\ln 2\xi - (1 + \xi)\ln(1 + \xi) + (1 + \xi)\ln p]$
11.8 $K_p = 112{,}9$; $x_{HI} = 0{,}842$; la misma a 10 atm.
11.9 (a) $1{,}6 \times 10^{-5}$; $1{,}6 \times 10^{-4}$ (b) 1 atm: 0,999969; 10 atm: 0,99969
(c) $K_x = 6{,}2 \times 10^{-4}$; $K_c = 1{,}5 \times 10^{-3}$
11.10 (a) $6{,}6 \times 10^{-58}$ (c) $K_x = 3{,}3 \times 10^{-57}$; $K_c = 1{,}6 \times 10^{-56}$
11.11 $5{,}09 \times 10^{-3}$; $2{,}36 \times 10^{-3}$ **11.12** (a) 0,186 (b) 0,378 (c) 0,186 **11.13** $1{,}3 \times 10^{-6}$
11.14 (a) $\Delta G^\circ = 37$ kJ/mol; $\Delta H^\circ = 88$kJ/mol (b) 19 (c) 1 atm: 0,975; 5 atm: 0,890
11.15 (a) $1{,}906 \times 10^{-25}$ (b) 0,06667 (c) 1300 K **11.16** (a) $6{,}89 \times 10^{-15}$ (b) 1350 K
11.17 $-11{,}1$ kJ/mol
11.18 (a) 0,982 (b) $\Delta H^\circ = 88{,}9$ kJ/mol; $\Delta G^\circ = -2{,}49$ kJ/mol; $\Delta S^\circ = 175{,}7$ J/K mol
11.19 (a) 0,64 (b) 3,0 kJ/mol **11.20** (a) 0,14 (b) $2{,}0 \times 10^{-18}$ (c) 101 kJ/mol
11.21 (a) 0,379; 1,28 (b) $\Delta G^\circ_{700} = 5{,}65$ kJ/mol; $\Delta G^\circ_{800} = -1{,}64$ kJ/mol; $\Delta H^\circ = 56{,}7$ kJ/mol
11.22 (a) 1,40, $-2{,}80$ kJ/mol (b) $-29{,}72$ kJ/mol **11.23** 5,7 kJ/mol
11.24 (a) $8{,}6 \times 10^{-6}$ (b) $3{,}2 \times 10^{-6}$ (c) $(K_x)_{5\text{ atm}} = 5(K_x)_{1\text{ atm}}$
11.25 40,888 kJ/mol **11.26** 3,23 kJ/mol
11.27 (a) $-19{,}0$ kJ/mol; 0,765 kJ/mol; $-22{,}6$ J/K mol (b) 0,474
11.28 (a) 1,778; 0,5198 (b) $-12{,}78$ kJ/mol; $-21{,}42$ J/K mol (c) $-6{,}40$ kJ/mol
11.29 $MgCO_3$: 570 K; $CaCO_3$: 1110 K; $SrCO_3$: 1400 K; $BaCO_3$: 1600 K
11.30 (a) 52,20 kJ/mol (b) 555 K (c) 0,160 Torr (d) 0,0421 Torr (e) 24,29 kJ/mol
11.31 (298,15 K – 548 K): $\Delta G^\circ/(\text{kJ/mol}) = -369{,}43 + 0{,}1530\ (T/K - 298{,}15)$
(548 K – 693 K): $\Delta G^\circ/(\text{kJ/mol}) = -331{,}2 + 0{,}111(T/K - 548)$
(693 K – 1029 K): $\Delta G^\circ/(\text{kJ/mol}) = -315{,}1 + 0{,}122(T/K - 693)$
(1029 K – 1180 K): $\Delta G^\circ/(\text{kJ/mol}) = -274{,}1 - 0{,}0039(T/K - 1029)$
(1180 K – T): $\Delta G^\circ/(\text{kJ/mol}) = -274{,}7 + 0{,}00934(T/K - 1180)$
11.32 (a) $2{,}30 \times 10^{-5}$ atm
(b) $\ln K_p = 10\,950{,}1/T - 0{,}185\ln T + 1{,}242 \times 10^{-3}T + 0{,}051 \times 10^5/T^2 - 12{,}486$;
$\Delta H^\circ/(\text{J/mol}) = -91\,044 - 1{,}54\ln T + 10{,}33 \times 10^{-3}T^2 - 0{,}84 \times 10^5/T$;
$\Delta S^\circ/\text{J/K mol}) = -105{,}35 - 1{,}54\ln T + 20{,}66 \times 10^{-3}T - 0{,}42 \times 10^5/T^2$
11.33 (a) 460,3 K
(b) $\log_{10} K_p = -1691{,}5/T - 0{,}9047\log_{10} T + 6{,}084$;

(4; 486,009); (5; 433,937); Paschen: (4; 1874,61); (5; 1281,47); (6; 1093,52)
(b) (∞; 91,127); (∞; 364,507); (∞; 820,140)

22.3 (a) 2,66 a_0 (b) 9,13 a_0 (c) 7,99 a_0 (d) 19,44 a_0

22.5

	1s	2s	2p	3s
(a) $\langle r\rangle$	$\frac{3}{2}a_0$	$6\,a_0$	$5\,a_0$	$\frac{27}{2}a_0$
(b) $\langle (r-\langle r\rangle)^2\rangle$	$\frac{3}{4}a_0^2$	$6\,a_0^2$	$5\,a_0^2$	$\frac{99}{4}a_0^2$

22.6 (a) ($\langle p_r\rangle$; $\langle p_r^2\rangle$; Δp_r): 1s: (0; $\hbar^2/a_0^2$; $\hbar/a_0$); 2s: (0; $\hbar^2/4a_0^2$; $\hbar/2a_0$);
2p: (0; $\hbar^2/12a_0^2$; $\hbar/2\sqrt{3}a_0$); 3s: (0; $\hbar^2/9a_0^2$; $\hbar/3a_0$)
(b) (estado; $\Delta p_r . \Delta r$): [1s; $\sqrt{3}(h/4\pi)$]; [2s; $\sqrt{6}(h/4\pi)$]; [2p; $\sqrt{5/3}(h/4\pi)$]; [3s; $\sqrt{11}(h/4\pi)$]

22.7 (estado; $\langle V\rangle/E_h$; $\langle E_{cin}\rangle/E_h$): (1s; -1; $\frac{1}{2}$); (2s; $-\frac{1}{4}$; $\frac{1}{8}$); (2p; $-\frac{1}{4}$; $\frac{1}{8}$); (3s; $-\frac{1}{9}$; $\frac{1}{18}$)

22.8 [estado; $\langle F\rangle/(E_h/a_0)$]; (1s; -2); (2s; $-\frac{1}{4}$); (2p; $-\frac{1}{12}$); (3s; $-\frac{2}{27}$)

22.9 (a) [estado; $\langle E_{rot}\rangle/E_h$; $\langle E_{cin.}/E_h\rangle$; $\langle E_{rot}\rangle/\langle E_{cin}\rangle$]: (2p; $\frac{1}{12}$; $\frac{1}{8}$; $\frac{4}{3}$); (3p; $\frac{2}{81}$; $\frac{1}{18}$; $\frac{4}{9}$); (3d; $\frac{2}{45}$; $\frac{1}{18}$; $\frac{2}{5}$)
(b) (estado; m; fracción): (p; 0; 0); (p; 1; $\frac{1}{2}$); (d; 0; 0); (d; 1; $\frac{1}{6}$); (d; 2; $\frac{2}{3}$)

22.10 [estado; $\langle I\rangle/\mu a_0^2$]; (1s; 3); (2s; 42); (2p; 30); (3s; 207); (3p; 180); (3d; 126)

22.11 (electrón: μ_z/μ_B): (s: ± 1); (p: 0, ± 1, ± 2); (d: 0, ± 1, ± 2, ± 3); (f: 0, ± 1, ± 2, ± 3, ± 4)

Capítulo 23

23.2 σ_1, σ_4, y $\sigma_2 + \sigma_3$ son simétricas; $\sigma_2 - \sigma_3$ es antisimétrica. **23.3** (b); (c)

23.4 tetraedral.

23.8

	E	C_3	$\bar{C}_3$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
E	E	C_3	$\bar{C}_3$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
C_3	C_3	$\bar{C}_3$	E	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$
$\bar{C}_3$	$\bar{C}_3$	E	C_3	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$
$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	E	$\bar{C}_3$	C_3
$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	C_3	E	$\bar{C}_3$
$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\bar{C}_3$	C_3	E

23.9 a_1: χ_1; $\chi_2 + \chi_3$;
b_2: $\chi_2 - \chi_3$

23.10 a_1: $\chi_1 + \chi_2$; χ_3; χ_6; χ_7; χ_{10} b_1: χ_4; χ_8;
b_2: $\chi_1 - \chi_2$; χ_5; χ_9

23.11 a_1: χ_1; χ_4; $\chi_5 + \chi_6$; $\chi_9 - \chi_{10}$; $\chi_{11} + \chi_{12}$
a_2: $\chi_7 - \chi_8$ b_1: χ_2; $\chi_7 + \chi_8$ b_2: χ_3; $\chi_5 - \chi_6$; $\chi_9 + \chi_{10}$; $\chi_{11} - \chi_{12}$

23.12 a_g: $\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4$; $\chi_5 + \chi_6$; $\chi_{11} - \chi_{12}$ b_{2g}: $\chi_7 - \chi_8$
b_{3g}: $\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + \chi_4$; $\chi_9 - \chi_{10}$ b_{1u}: $\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4$; $\chi_5 - \chi_6$; $\chi_{11} + \chi_{12}$
b_{2u}: $\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4$; $\chi_9 + \chi_{10}$ b_{3u}: $\chi_7 + \chi_8$

23.13 a_g: $\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4$; $\chi_5 + \chi_6$; $\chi_7 + \chi_8$; $\chi_{13} - \chi_{14}$ b_{2g}: $\chi_9 - \chi_{10}$
b_{3g}: $\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + \chi_4$; $\chi_{11} - \chi_{12}$ b_{1u}: $\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4$; $\chi_7 - \chi_8$; $\chi_{13} + \chi_{14}$
b_{2u}: $\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4$; $\chi_{11} + \chi_{12}$ b_{3u}: $\chi_5 - \chi_6$; $\chi_9 + \chi_{10}$

23.14 a_g: $\chi_1 + \chi_2$; $\chi_3 + \chi_4$; $\chi_5 - \chi_6$; $\chi_7 - \chi_8$ b_g: $\chi_9 - \chi_{10}$
a_u: $\chi_9 + \chi_{10}$ b_u: $\chi_1 - \chi_2$; $\chi_3 - \chi_4$; $\chi_5 + \chi_6$; $\chi_7 + \chi_8$

23.15 Las diez primeras funciones de onda son las mismas que las del problema 23.14, excepto en que los orbitales del oxígeno han sido reemplazados por orbitales de carbono. Las ocho funciones de onda restantes son:
a_g: $\chi_{11} + \chi_{12}$; $\chi_{13} - \chi_{14}$; $\chi_{15} - \chi_{16}$ b_g: $\chi_{17} - \chi_{18}$
a_u: $\chi_{17} + \chi_{18}$ b_u: $\chi_{11} - \chi_{12}$; $\chi_{13} + \chi_{14}$; $\chi_{15} + \chi_{16}$

23.16 $\Gamma = 5a_1 + a_2 + 5e$ **23.17** $\Gamma = 5a_1 + a_2 + 2b_1 + 4b_2$

Capítulo 24

24.1 (a) 43,0 % (b) 105 m^{-1} (c) 0,0915 **24.2** 76,2 % **24.3** 6350 m^2/mol **24.4** 4,36
24.5 0,0269 mm **24.6** 9,47 μmol/l **24.7** 4,82 $\times$ 10^4 m^2/mol

24.8 (a) s^2: $^3S_1$, $^1S_0$; sp: $^3P_{2,1,0}$; $^1P_1$; sd; $^3D_{3,2,1}$; $^1D_2$; pd: $^3F_{4,3,2}$; $^1F_3$; $^3D_{3,2,1}$; $^1D_2$; $^3P_{2,1,0}$; $^1P_1$; d^2: $^3G_{5,4,3}$; $^1G_4$; $^3F_{4,3,2}$; $^1F_3$; $^3D_{3,2,1}$; $^1D_2$; $^3P_{2,1,0}$; $^1P_1$; $^3S_1$; $^1S_0$

(b) s^2: $^1S_0$; sp: la misma que en (a); sd: la misma que en (a); pd: la misma que en (a); $^3P_{2.1.0}$; $^1S_0$

24.9 (b); (c); (e); (j)

24.10 [término; $\mu_z/(-\mu_B)$]: ($^1D_2$; 0, ±1; ±2); ($^3P_2$; 0; $\pm\frac{3}{2}$; ±3); ($^3P_1$; 0; $\pm\frac{3}{2}$); ($^3P_0$; 0); ($^1S_0$; 0)

24.11 [término; $\mu_z/(-\mu_B)$]: ($^3D_3$; 0; $\pm\frac{4}{3}$; $\pm\frac{8}{3}$; ±4); ($^3D_2$; 0; $\pm\frac{7}{6}$; $\pm\frac{7}{3}$); ($^3D_1$; 0; $\pm\frac{1}{2}$); ($^1D_2$; 0, ±1; ±2); ($^3P_2$; 0; $\pm\frac{3}{2}$; ±3); ($^3P_1$; 0; $\pm\frac{3}{2}$); ($^3P_0$; 0); ($^1P_1$; 0, ±1); ($^3S_1$; 0; ±2); ($^1S_0$; 0)

24.12 En $\nu = \nu_0 + k\nu_L$, se da k.

(a) $^3S_1 \leftrightarrow {}^3P_2$: 0; $\pm\frac{1}{2}$; ±1; $\pm\frac{3}{2}$; ±2. $^3S_1 \leftrightarrow {}^3P_1$: $\pm\frac{1}{2}$; $\pm\frac{3}{2}$; ±2. $^3S_1 \leftrightarrow {}^3P_0$; 0; ±2

(b) $^3P_2 \leftrightarrow {}^3D_3$: 0; $\pm\frac{1}{6}$; $\pm\frac{1}{3}$; ±1; $\pm\frac{7}{6}$; $\pm\frac{4}{3}$; $\pm\frac{3}{2}$; $\pm\frac{5}{3}$. $^3P_2 \leftrightarrow {}^3D_2$: $\pm\frac{1}{3}$; $\pm\frac{2}{3}$; $\pm\frac{5}{6}$; $\pm\frac{7}{6}$; $\pm\frac{3}{2}$; $\pm\frac{11}{6}$.
$^3P_2 \leftrightarrow {}^3D_1$: 0; $\pm\frac{1}{2}$; ±1; $\pm\frac{3}{2}$ $^3P_1 \leftrightarrow {}^3D_2$: 0; $\pm\frac{1}{3}$; $\pm\frac{5}{6}$; $\pm\frac{7}{6}$; $\pm\frac{3}{2}$.
$^3P_1 \leftrightarrow {}^3D_1$: $\pm\frac{1}{2}$; ±1; $\pm\frac{3}{2}$. $^3P_0 \leftrightarrow {}^3D_1$: 0; $\pm\frac{1}{2}$

(c) $^2P_{3/2} \leftrightarrow {}^2D_{5/2}$: $\pm\frac{1}{15}$; $\pm\frac{1}{5}$; ±1; $\pm\frac{17}{15}$; $\pm\frac{19}{15}$; $\pm\frac{7}{5}$.
$^2P_{3/2} \leftrightarrow {}^2D_{3/2}$: $\pm\frac{4}{15}$; $\pm\frac{8}{15}$; $\pm\frac{4}{5}$; $\pm\frac{16}{15}$; $\pm\frac{8}{5}$

24.13 (a) (Elemento; ν_L/MHz): (^{11}B; 13,660); (^{13}C; 10,704); (^{19}F; 40,053); (31P; 17,234)

(b) (Elemento; 60 MHz; 100 MHz): (^{11}B; 4,3924 T; 7,3206 T); (^{13}C; 5,6054 T; 9,3423 T); (^{19}F; 1,4980 T; 2,4967 T); (^{31}P; 3,4815 T; 5,8025 T)

24.14 7,4501 MHz **24.16** 41,3284 pm

24.17 pendiente = $0{,}49748 \times 10^8\ s^{-1/2}$; ordenada en el origen = $-0{,}49673 \times 10^8\ s^{-1/2}$

24.18 0,675; 0,647; $1{,}76 \times 10^{-4}$; $9{,}90 \times 10^{-7}$; $2{,}56 \times 10^{-40}$; $8{,}98 \times 10^{-25}$

24.19 0,0832 cm; 0,533 cm; 11,70 cm **24.20** 5,9326 kV **24.21** 52,40 MJ/mol

24.22 1,76 MJ/mol; 1,40 MJ/mol; 1,22 MJ/mol

Capítulo 25

25.1 $I = 8{,}4585 \times 10^{-47}$ kg m^2; $r = 228{,}03$ pm; $\tilde{\nu}_0 = 3310\ cm^{-1}$

25.2 $I = 4{,}272 \times 10^{-47}$ kg m^2; $2B = 13{,}11\ cm^{-1}$

25.3 (X; I/kg m^2; $2B$/cm^{-1})

(a) 120,1 pm del átomo de N terminal; $6{,}675 \times 10^{-46}$, 0,8387

(b) sobre átomo de C; $7{,}173 \times 10^{-46}$ kg m^2; 0,7806 cm^{-1}

(c) 295,4 pm del átomo de H; $1{,}845 \times 10^{-45}$ kg m^2; 0,3035 cm^{-1}

25.4 $5{,}5594 \times 10^{-21}$ J; $1{,}6678 \times 10^{-20}$ J; $2{,}7797 \times 10^{-20}$ J; $k = 322{,}74$ N/m

25.5 [$\tilde{\nu}_0$/cm^{-1}; E_0/(J/mol)]: $^{79}Br_2$: 325,321; 1945,85; $^{79}Br^{81}Br$: 323,306; 1933,80; $^{81}Br_2$: 321,379; 1921,68

25.6 $\tilde{\nu}_0 = 2989{,}14\ cm^{-1}$; $x_e = 0{,}0017288$; $\mu = 0{,}979593$ g/mol; $k = 515{,}70$ N/m

25.7 $\tilde{\nu}_1$: λ/nm = 424,6, 573,7; $\tilde{\nu}_2$: λ/nm = 465,5, 512,8

25.8 (a) Prohibidas: todas $g \to g$; todas $u \to u$; $B_{ig} \rightleftharpoons B_{iu}$ (i = 1, 2, 3)

Permitidas: $A_g \leftrightarrow B_{1u}$ $B_{1g} \leftrightarrow A_u$ $B_{2g} \leftrightarrow B_{1u}$ $B_{3g} \leftrightarrow B_{1u}$

$A_g \leftrightarrow B_{2u}$ $B_{1g} \leftrightarrow B_{2u}$ $B_{2g} \leftrightarrow A_u$ $B_{3g} \leftrightarrow B_{2u}$

$A_g \leftrightarrow B_{3u}$ $B_{1g} \leftrightarrow B_{3u}$ $B_{2g} \leftrightarrow B_{3u}$ $B_{3g} \leftrightarrow A_u$

(b) Prohibidas: $A_1 \to A_2$. Permitidas: $A_1 \leftrightarrow A_1$; $A_1 \leftrightarrow E$; $A_2 \leftrightarrow A_2$; $A_2 \leftrightarrow E$; $E \leftrightarrow E$

(c) Permitidas: $A_1' \leftrightarrow A_2''$ $A_2' \leftrightarrow A_1''$ $E' \leftrightarrow E'$ $A_1'' \leftrightarrow E''$ $E'' \leftrightarrow E''$

$A_1' \leftrightarrow E'$ $A_2' \leftrightarrow E''$ $E' \leftrightarrow E''$ $A_2'' \leftrightarrow E''$

25.9 (a) [μ/(g/mol); $\tilde{\nu}$/cm^{-1}]: ($H^{35}Cl$: 0,979593; 2990,946)($H^{37}Cl$: 0,981077; 2988,682) ($D^{35}Cl$: 1,90441; 2145,12)($D^{37}Cl$: 1,91003; 2141,96)

(b) ($I/10^{-47}$ kg m^2; $2B$/cm^{-1}): ($H^{35}Cl$: 2,6923; 20,795)($H^{37}Cl$: 2,6964; 20,764); ($D^{35}Cl$: 5,2340; 10,697)($D^{37}Cl$: 5,2495; 10,665)

25.10 (a) Sea $(\mu_x)_{mn} = (2/L)\int_0^L \text{sen}\,(m\pi x/L)(qx)\,\text{sen}\,(n\pi x/L)dx$ y $\mu = qL$. Si $n + m$ = par, $(\mu_x)_{mn} = 0$; si $n + m$ es impar, $(\mu_x)_{mn} = -8mn\mu/\pi^2(m^2 - n^2)^2$

(b) Par a impar permitida, par a par e impar a impar prohibidas.

Capítulo 26

26.1 $\Delta U = a[(1/b) - (p/RT)] = a/b$ **26.2** $1{,}46 \times 10^{-40}$ C m^2/V; $13{,}21 \times 10^{-30}$ C m

26.3 $R/(\text{cm}^3/\text{mol})$: 20,6; 15,56; 16,04 **26.4** $1{,}66 \times 10^{-40}$ C m^2/V
26.5 $\langle U_i\rangle_{\text{liq}}/\langle U_i\rangle_{\text{gas}} = 1000$
26.6 $A = n\epsilon_m r_0^6/(6-n)$; $B = 6\epsilon_m r_0^n/(6-n)$; $\epsilon/\epsilon_m = [nr_0^6/(n-6)r^6] - [6r_0^n/(n-6)r^n]$; $(\sigma/r_0)^{n-6} = 6/n$
26.7 $\epsilon/\epsilon_m = 2(r_0/r)^6 - (r_0/r)^{12}$; $\epsilon/4\epsilon_m = (\sigma/r)^6 - (\sigma/r)^{12}$
26.8 (J/mol): (a) -15, 3 (b) -193 (c) -393 (d) -902
26.9 Dipolo-dipolo inducido: $-2{,}46 \times 10^{-21}$ J; dipolo-dipolo: $-43{,}6 \times 10^{-21}$ J; dispersión: $-8{,}67 \times 10^{-21}$ J
26.10 (Ion; r/pm): (O^{2-}; 140); (F^-; 100); (Ne; 73); (Na^+; 58); (Mg^{2+}; 49); (Al^{3+}; 41); (Si^{4+}; 34)

Capítulo 27

27.1 Co: 1,622; Mg: 1,623; Ti: 1,586; Zn: 1,861 **27.2** fcc: 4 átomos; bcc: 2 átomos.
27.3 6 átomos. **27.4** fcc: 26,0 % vacío, bcc: 32,0 % vacío. **27.5** 1 Cs^+; 1 Cl^-
27.6 4 Na^+; 4Cl^- **27.7** fcc: 1 hueco/átomo; bcc: 1,5 huecos/átomo. **27.8** $r_h/r_a = 2^{1/2} - 1 = 0{,}414$
27.9 (a) 8 (b) 4 pares (c) 2 pares (d) 4 CaF_2 unidades (e) 2 TiO_2 unidades.
27.10 $\sqrt{3} - 1 = 0{,}732$ **27.11** $\sqrt{2} - 1 = 0{,}414$
27.12 1 eje cuádruple; 4 ejes dobles; 5 planos de simetría; centro de simetría.
27.13 (a) 100; 010; 001;$\bar{1}00$; $0\bar{1}0$; $00\bar{1}$ (b) 110; $\bar{1}10$; 101; ... **27.14** 111 es de empaquetamiento denso.
27.15 316,2 pm **27.16** 154,4 pm **27.17** $\theta_{111} = 21{,}68°$; $\theta_{200} = 25{,}25°$

Capítulo 28

28.1 (a) 1 (b) 1,1667 (c) 1,233 (d) 1,293 **28.2** 880 kJ/mol; 770 kJ/mol
28.3 U_c(NaCl) = 738 kJ/mol; U_c(CsCl) = 744 kJ/mol
28.4 (a) CsF; RbF; KF; NaF; LiF (b) KI; KBr; KCl; KF **28.5** ~1:4
28.6 281,9 pm; $\kappa = 4{,}0 \times 10^{-11}$ Pa^{-1} $= 4{,}1 \times 10^{-6}$ atm^{-1}

Capítulo 29

29.2 $S/Nk = 73{,}3597 + \ln(V/N\ \text{m}^3) + \frac{3}{2}\ln(M\ \text{mol/kg}) + \frac{3}{2}\ln(T/\text{K})$; $A/NkT = 1{,}5 - S/Nk$; $G = A + NkT$; para Ar: [S/(J/K mol); A/(kJ/mol); G/(kJ/mol)]: 1 atm, 298,15 K: (154,735; $-42{,}416$; $-39{,}937$); 1 atm, 1000 K: (179,890; $-167{,}418$; $-159{,}104$)

29.3

	U/(kJ/mol)		H/(kJ/mol)		S/(J/K mol)		A/(kJ/mol)		G/(kJ/mol)	
	298,15	1000	298,15	1000	298,15	1000	298,15	1000	298,15	1000
Tras.	3,718	12,472	6,197	20,786	150,309	175,464	−41,096	−162,992	−38,617	−154,678
Rot.	2,479	8,314	2,479	8,314	41,186	51,248	−9,801	−42,934	−9,801	−42,934
Vib.	13,885	14,905	13,885	14,905	0,001	1,320	13,885	13,585	13,885	13,585
Total	20,082	35,691	22,561	44,005	191,496	228,032	−37,012	−192,341	−34,533	−184,027

Nota: $U_0 = H_0 = N_A\frac{1}{2}h\nu = 13{,}885$ kJ/mol está incluida.

29.4 (a) $C_v/Nk = (\theta/T)^2 \exp(-\theta/T)[1 - \exp(-\theta/T)]^2$; $C_p(\infty) = R$;
(b) [θ/T; $C_v/C_v(\infty)$]: (0; 1); (0,5; 0,9794); (1,0; 0,9207); (1,5; 0,8318); (2; 0,7241); (3; 0,4963); (4; 0,3041); (5; 0,1707); (6; 0,0897)

29.5 (a) 960,3 K (b) 3,770 J/K mol (c) Doble; 7,540 J/K mol (d) 13,5 mJ/K mol

29.6

	U/(kJ/mol)	H/(kJ/mol)	S/(J/K mol)	A/(kJ/mol)	G/(kJ/mol)
Tras.	3,718	6,197	135,157	−36,579	−34,100
Rot.	2,479	2,479	54,724	−13,837	−13,837
Vib. θ_1	8,324	8,324	0,079	8,301	8,301
$2\theta_2$	8,647	8,647	2,906	7,781	7,781
θ_3	14,052	14,052	0,001	14,052	14,052
Total	37,220	39,699	192,867	−20,282	−17,803

Nota: $U_0 = H_0 = N_A\frac{1}{2}h(\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3) = 30{,}339$ kJ/mol está incluida.

29.7 (T/K; N_J/N, J = 0, 2, 4): (10, 1,00; $2{,}8 \times 10^{-22}$; $5{,}6 \times 10^{-74}$); (50; 0,9998; $1{,}77 \times 10^{-4}$; $1{,}3 \times 10^{-14}$); (100; 0,9711; $2{,}89 \times 10^{-2}$; $3{,}3 \times 10^{-7}$)

29.8 (T/K; S/Nk; C_v/Nk):
(a) o-H_2: (100; 2,2016; 0,0332); (150; 2,2495; 0,2509); (200; 2,3645; 0,5610)
(b) p-H_2: (100; 0,1774; 0,7370); (150; 0,6349; 1,4241); (200; 1,0506; 1,3945)
(c) (T/K; K): (100; 1,586); (150; 2,494); (200; 2,852)
29.9 (a) 861,7; 19,62 (b) $2{,}65 \times 10^{33}$
29.10 (T/K; K_c): (800; 0,245); (1000; 0,720); (1200; 1,76)
29.11 (a) 87 (b) $2{,}10 \times 10^{9}$ (c) 263 (d) $5{,}15 \times 10^{23}$ **29.12** $7{,}62 \times 10^{-9}$
29.13 Disminuye el valor de μ.
29.14 (a) $p = v^3(2\pi m)^{3/2}(kT)^{-1/2} \exp(W + \frac{3}{2}Nhv)/NkT$
(b) $\Delta H_{vap} = -(W + \frac{3}{2}N_A hv + \frac{3}{2}RT)$
(c) Diatómica.

Capítulo 30

30.1 (a) $1{,}64 \times 10^{10}$/s (b) $1{,}27 \times 10^{10}$/s (c) $1{,}64 \times 10^{6}$/s
(d) $2{,}01 \times 10^{29}$/cm^3 s; $9{,}35 \times 10^{28}$/cm^3 s; $2{,}01 \times 10^{21}$/cm^3 s
30.2 (a) (p/atm; λ/cm): (1; $6{,}79 \times 10^{-6}$); (0,1; $6{,}79 \times 10^{-5}$); (0,01; $6{,}79 \times 10^{-4}$)
(b) 67,9 m (c) 1360
30.3 (a) $1{,}05 \times 10^{-5}$ cm (b) 1,59
30.4 (a) se duplica (b) se cuadruplica (c) se reduce a la mitad (d) ninguno.
30.5 ($\tilde{N}$ = número/área; A = área). $\lambda = 1/2\sqrt{2}\sigma\tilde{N}$; $Z_1 = 2\sqrt{2}\sigma\langle c\rangle\tilde{N}$;
$Z_{total} = \frac{1}{2}Z_1\tilde{N}A = \sqrt{2}\sigma\langle c\rangle\tilde{N}^2A$; $\lambda = 22$ pies; $Z_1 = 5{,}4$/min; $Z_{total} = 54$/min
30.6 $\kappa_{H_2}/\kappa_{O_2} = 4$ **30.7** $3{,}23 \times 10^{-3}$ W/cm^2
30.8 el C_2H_6 tiene más grados de libertad internos; por tanto, $\bar{C}_v$ es mucho mayor.
30.9 (a) 1,226 (b) 279 pm **30.10** 340 pm **30.11** 862 W **30.12** 3,1 W/m^2
30.13 (a) 235 W (b) 19,75 °C; 1,59 °C **30.14** 1,7 mm **30.15** 2,7 s
30.16 (a) 2,8 l/min (b) 6,5 l/min (c) 1,4 l/min **30.17** (a) 4,76 atm (b) 47 l/min
30.18 3,0 min
30.19 $\dot{V} = (\pi/8\eta l)(p_1 - p_2)(b^2 - a^2)[b^2 + a^2 - (b^2 - a^2)/\ln(b/a)]$;
Nota: $b = a(1 + \Delta)$, donde $\Delta \ll 1$; por tanto $\dot{V} = (\pi/6\eta l)(p_1 - p_2)a^4\Delta^3$.
30.20 0,3266 m Pa s **30.21** 6,855 kJ/mol **30.22** $1{,}55 \times 10^{-3}$ mol/cm^2 día
30.23 $1{,}10 \times 10^{-10}$ m^2/s

Capítulo 31

31.1 (a) 4,0 Ω; 0,25 S (b) 50 V/m (c) $1{,}27 \times 10^{8}$ A/m^2 (d) $3{,}93 \times 10^{-7}$ Ω m; $2{,}55 \times 10^{6}$ S/m
31.2 $6{,}24 \times 10^{18}$/s **31.3** 61 mA **31.4** 79 μV **31.5** $9{,}73 \times 10^{-8}$ Ω m
31.6 (a) $1{,}89 \times 10^{-4}$ (m/s)/(V/m) (b) 4,71 (c) 24,0 nV **31.7** $1{,}12 \times 10^{-10}$ m^3/C
31.8 188 cm^3 **31.9** 10,9 h **31.10** 6,68 g **31.11** 26,70 mA **31.12** 30.60 mA
31.13 720 h **31.14** (a) 0,59389/m (b) 0,57514 S/m
31.15 (a) $2{,}58476 \times 10^{5}$ S/m (b) 6,517 S/m (c) 0,2492 m
31.16 (a) (b) [Ion: $u_i/(10^{-8}$ m^2/V s); $v_i/(\mu$m/s)]: (H^+: 36,256; 14,5); (Na^+: 5,193; 2,08); (Ca^{2+}: 6,167; 2,47); (La^{3+}: 7,224; 2,89); (OH^-: 20,55; 8,22); (Br^-: 8,099; 3,24); (SO_4^{2-}: 8,294; 3,32); ($P_2O_7^{4-}$: 9,94; 3,98)
31.17 (a) $73{,}55 \times 10^{-4}$ S m^2/mol (b) 4,574 μm/s (c) $t_+ = 0{,}6426$
31.18 (sal: κ/(S/m); R/kΩ): ($AgNO_3$: 0,133; 3,75); (HCl: 0,426; 1,17); ($CaCl_2$: 0,272; 1,84); ($MgSO_4$: 0,266; 1,88); [$La_2(SO_4)_3$: 0,898; 0,557]
31.19 (a) $\Delta n_c = -\Delta n_a = t_+Q/F$ (b) $\Delta n_c = -t_-Q/F$; $\Delta n_a = -t_+Q/F$
(c) $\Delta n_c = t_+Q/F$; $\Delta n_a = t_-Q/F$
31.20 0,83 **31.21** $(t_+)_{pro} = 0{,}4888$ **31.22** 0,33 **31.23** 0,61
31.24 0,1792; 0,6038; 0,5095; 0,5620; 0,5228
31.25 $t(H^+) = 0{,}111$; $t(Ca^{2+}) = 0{,}379$; $t(Cl^-) = 0{,}510$ **31.26** (HCl/NaCl) = 0,462
31.27 (a) $4{,}01 \times 10^{-8}$ m^2/V s (b) 6,0 μm/s **31.28** $126{,}3 \times 10^{-4}$ S m^2/mol
31.29 $425{,}92 \times 10^{-4}$ S m^2/mol
31.30 (Sol: $\Lambda/10^{-4}$ S m^2/mol): (HCl: 424,58; 421,17; 410,38); (KCl: 148,90; 146,86; 140,40); (LiCl: 114,16; 112,29; 106,37)

31.31 Na^+: 97×10^{-4} S m²/mol; Cl^-: $50{,}9 \times 10^{-4}$ S m²/mol **31.32** $382{,}19 \times 10^{-4}$ S m²/mol
31.33 (a) $388{,}1 \times 10^{-4}$ S m²/mol (b) $1{,}840 \times 10^{-5}$ (c) 0,128; 0,0919; 0,0660
31.34 (a) 92,1/m (b) $3{,}65 \times 10^{-4}$ S m²/mol (c) 0,0134 (d) $1{,}83 \times 10^{5}$
31.35 $1{,}08 \times 10^{-10}$ **31.36** $6{,}371 \times 10^{-9}$
31.37 (c) [v/cm³; κ/(S/m)]: (0; 4,26); (10; 3,05); (25; 1,84); (40; 1,04); (45; 0,823); (50; 0,632); (55; 0,720); (60; 8,01); (75; 1,00); (90; 1,16); (100; 1,25)
31.38 [v/cm³; κ/(S/m)]: (0; 0,0052); (10; 0,154); (40; 0,405); (45; 0,431); (50; 0,455); (55; 0,552); (60; 0,639); (90; 1,03); (100; 1,13)
31.39 (a) [Ion: $D_i^\infty/(10^{-9}$ m²/s)]: (H^+: 9,315); (OH^-: 5,280); (Na^+: 1,334); (Ag^+: 1,648); (Ca^{2+}: 0,7922); (Cu^{2+}: 0,7137); (NO_3^-: 1,903); (SO_4^{2-}: 1,0654); [$Co(NH_3)_6^{3+}$: 0,9036]
(b) [Ion: u_i/(m/sN); u_i/(m²/s V)]: [Ag^+: $4{,}004(10^{11})$; $6{,}416(10^{-8})$]; [Cu^{2+}: $1{,}734(10^{11})$; $5{,}555(10^{-8})$]
31.40 $D^\infty/(10^{-9}$ m²/s): 3,355; 1,247; 0,8495; 0,8266
31.41 (Com: $\Delta\phi$/mV): ($CuSO_4$: 3,46); (HCl: −35,9); (K_2SO_4: −10,1); [$La(NO_3)_3$: 15,4]

Capítulo 32

32.1 (a) $d(\xi/V)/dt = (1/RT)dp/dt$ (b) $p = p^\infty(1 - \frac{1}{2}e^{-kt})$; graficar $\ln(p^\infty - p)$ en función de t.
(c) 2790 s; 15,800 s (d) 0,916
32.2 (a) $d(\xi/V)/dt = -(1/\epsilon l)dA/dt$ (b) $(1/A) = (1/A_0) + (k/\epsilon l)t$; graficar $1/A$ en función de t.
32.3 (a) $c^{1/2} = c_0^{1/2} - \frac{1}{2}kt$; graficar $c^{1/2}$ en función de t.
(b) $c^{-1/2} = c_0^{-1/2} + \frac{1}{2}kt$; graficar $c^{-1/2}$ en función de t. $c^{1-n} = c_0^{1-n} + (n-1)kt$; graficar c^{1-n} en función de t.
(c) $\tau = (2^{n-1} - 1)/(n-1)kc_0^{n-1}$
32.4 (a) $2{,}08 \times 10^{-3}$/s (b) 138 s **32.5** (a) 0,0231/min (b) 0,198
32.6 (a) Primer orden (b) 47 600 s **32.7** (a) 1200 s (b) 3970 s **32.8** 72,2 h
32.9 (a) 75,4 % (b) 1060 días **32.10** 7400/min **32.11** $1{,}5 \times 10^9$ años **32.12** 6000 años
32.13 17 min
32.14 (t/min; N/N_0): (30; 1,32); (60; 1,74); (75; 2,00); (90; 2,30); (150; 4,00)
32.15 (a) 7,18 % (b) 6,99 % (c) 6,93 % **32.16** (a) 29 000 s (b) 150 000 s
32.17 (a) $k = 0{,}278$ l/mol-min; $\tau = 180$ min (b) 24 min
32.18 (a) NO: segundo; H_2: primero (b) $d(\xi/V)/dt = -(RT)^{-1}(dp/dt)$
(c) $-dp/dt = [k/(RT)^2][2p - (2 - x_0)p_0]^2[2p - (1 + x_0)p_0]$
32.19 A: segundo; B: primero; $k = 3{,}2 \times 10^8$ l²/mol² s
32.20 (a) 1,735 (b) 0,0830 (l/mol)$^{0.735}$/s
32.21 (a) 464 000 s (b) 232 000 s
32.22 $\ln[(y_1 - y)/y_1] - \ln[(y_2 - y)/y_2] = 2k_1K^{-1/2}at$, donde $y = \xi/V$; $k_{-1} = k_1/K$;
$y_1 = aK^{1/2}/(2K^{1/2} - 1)$; $y_2 = aK^{1/2}/(2K^{1/2} + 1)$
32.23 $\ln[(y_e - y)/y_e] = -k_1(1 + 1/K)t$; $y_e = aK/(1 + K)$
32.24 $\ln[(y_1 - y)/y_1] - \ln[(y_2 - y)/y_2] = -k_1(1 + 16a/K)^{1/2}t$;
$y_1 = (K/8)[-1 + (1 + 16a/K)^{1/2}]$; $y_2 = (K/8)[-1 - (1 + 16a/K)^{1/2}]$
32.25 53,6 kJ/mol **32.26** (a) 150 kJ/mol; $9{,}93 \times 10^9$ l/mol s (b) 0,0235 l/mol s
32.27 $A = 4{,}42 \times 10^{15}$/min; $k = 0{,}00231$/min **32.28** 233 **32.29** 219 kJ/mol **32.30** $1{,}11 \times 10^{-6}$ mol/l
32.31 (a) $d[HBr]/dt = 2k_1[Br_2]$
(b) $d[HBr]/dt = 2k_1[Br_2]\{k_2[H_2] - k_3[HBr]\}/\{k_2[H_2] + k_3[HBr]\}$
32.32 $d[CH_4]/dt = k_2(k_1/k_4)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}$ **32.33** 200 kJ/mol **32.34** 30 veces mayor.
32.35 (a) CH_4 y CH_2CO (c) 260 kJ/mol
32.36 (a) $-d[O_3]/dt = 2k_1k_2[O_3]^2/\{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]\}$
(b) Cuando $k_{-1}[O_2] \ll k_2[O_3]$, entonces $-d[O_3]/dt = 2k_1[O_3]$.
32.37 $-d[N_2O_5]/dt = [2k_1k_3/(k_{-1} + 2k_3)][N_2O_5]$
32.38 (a) $\tau = 1/(k_f + k_r)$ (b) $\tau = 1/(k_f + 4k_r\bar{c}_A)$
32.39 $c_A/c_0 = \exp(-k_1t)$; $c_B/c_0 = [k_1/(k_2 - k_1)][\exp(-k_1t) - \exp(-k_2t)]$;
$c_C/c_0 = 1 - [k_1k_2/(k_2 - k_1)][(1/k_1)\exp(-k_1t) - (1/k_2)\exp(-k_2t)]$
32.40 $k_{H^+} = 4{,}58 \times 10^{-4}$ l/mol min; $k_{ClCH_2COOH} = 2{,}35 \times 10^{-5}$ l/mol min
32.41 $v_{máx} = 0{,}0377$ mol/l s; $K_m =$; 0,0263 mol/l; $k_2 = 9{,}41 \times 10^6$/s **32.43** $2{,}5 \times 10^{-3}$ mol/l s
32.44 $v = k_2[E]_0\{[S]_0 - [E]_0[P]/K_2 - [P]/K_1K_2\}/\{[S]_0 + K_m + (k_{-2}/k_1)[P]\}$

Capítulo 33

33.1 (a) 0,273 l/mol s (b) 380 pm **33.2** 175 kJ/mol **33.3** 0,00753 l/mol s
33.4 $H_2 + I_2$: $k = 0{,}0517$ l/mol s; HI + HI: $k = 3{,}26 \times 10^{-4}$ l/mol s
33.5 300 K: (p/atm; Z_3/Z_2): (0,1; 2,93 × 10^{-4}); (1; 2,93 × 10^{-3}); (10; 0,0293); (100; 0,293).
600 K, los valores no pueden ser mayores que $\frac{1}{2}$.
33.6 0,296; 0,0370
33.8 Si (ABC) es lineal, $A \approx 4 \times 10^9$ l/mol s; si (ABC) no es lineal, $A \approx 4 \times 10^{10}$ l/mol s.
33.9 $\Delta S^{\ddagger}$/(J/K mol) = −180; −150 **33.10** $\Delta S^{\ddagger}$/(J/K mol): 120; 94; −74
33.11 (a) Disminuye (b) Aumenta (c) Sin efecto. **33.12** $A = N_A \pi r_{AB}^2 (8kT/\pi\mu)^{1/2}$
33.13 7×10^5 m³/mol s; observado: 4×10^6 m³/mol s

Capítulo 34

34.1 10^{-3} mol/m² s **34.2** k_{500}/k_{400}: (a) 64 000 (b) 35
34.3 (a) HI débilmente adsorbido (b) HI fuertemente adsorbido (c) SO_3 muy fuertemente adsorbido
(d) CO_2 más fuertemente adsorbido que H_2.
34.4 (a) Pt: ±2,5 μV (b) ±2,5 MV **34.5** $i_a = 0{,}41$ A/cm²; $i_c = 1{,}02$ A/cm²
34.6 (a) $6{,}2 \times 10^{16}$/cm² s (b) 62/s **34.7** (a) Disminuye en 9,65 kJ/mol (b) $i_+/i_0 = 49$
34.8 [$-i$/(A/cm²); η]: (10^{-3}; −5,61 μV); (10^{-2}; −56,1 μV); (10^{-1}; −564 μV); (1; −5,93 mV)
34.9 (a) $-2{,}5 \times 10^{-9}$ A/cm² (b) $2{,}9 \times 10^{-6}$
34.10 [A_{Pt}/A_{Cd}; ϕ_{corr}/V; i_{corr}/(mA/cm²)]: (0,01; −0,447; 1,86); (0,1; −0,413; 9,71);
(1; −0,374; 45,4); (10; −0,335; 211); (100; −0,296; 978)
34.11 [A_c/A_a; ϕ_{corr}/V; i_{corr}/(mA/cm²)]: (1; −0,462; $2{,}5 \times 10^{-6}$); (10^3; −0,462; $2{,}50 \times 10^{-3}$);
(10^6; −0,447; 1,86); (10^9; −0,335; 211)
34.12 4,66 m²/mol **34.13** $3{,}0 \times 10^{19}$/s **34.14** 0,0393
34.15 (λ/nm; T): (340; 0,986); (320; 0,813); (310; 0,437); (300; 0,0479); (290; $2{,}5 \times 10^{-4}$);
(280; $4{,}0 \times 10^{-15}$); (260; $1{,}0 \times 10^{-39}$); (240; $2{,}5 \times 10^{-28}$): (220; $1{,}0 \times 10^{-6}$)
34.16 $2{,}20 \times 10^{18}$; $I_a = 1{,}83 \times 10^{15}$ s^{-1} **34.17** $4{,}55 \times 10^{18}$; 2,41 mJ/s
34.18 $\phi_F = 0{,}33$; $\tau_F = 1{,}7 \times 10^{-7}$s **34.19** $k_{ISC}^S = 3 \times 10^6$/s; $\phi_F = 0{,}25$
34.20 0,044/s; 0,36/s; 0,82 **34.21** 0,045/s; 0,26/s; 7,3
34.22 10^6/s; 0,016/s; 0,42/s; $2{,}4 \times 10^6$/s
34.23 (a) $\phi = k_2[A]/\{k_2[A] + k_3\}$
(b) La fluorescencia es débil; la mayoría de las A* están desactivadas por colisiones antes d que pueda producirse fluorescencia.
34.24 $d[CO]/dt = k_2(I_a/2k_4)^{1/2}[CH_3CHO]$; $\phi_{CO} = [k_2/(2k_4 I_a)^{1/2}][CH_3CHO]$
34.25 (a) $-d[O_3]/dt = 2\phi_1 I_a/\{1 + (k_3/k_2)[O_2][M]/[O_3]\}$
(b) $\phi_0 = 2\phi_1/\{1 + (k_3/k_2)[O_2][M]/[O_3]\}$
(c) $\phi_1 = 1$
34.26 $d[H_2]/dt = \phi_1 I_a + \phi_2 I_a + (2\phi_2 I_a k_4/k_5)[M]$; $\phi_{H_2} = \phi_1 + \phi_2 + (2\phi_2 k_4/k_5)[M]$

Capítulo 35

35.1 $4{,}1 \times 10^{-3}$ **35.2** (a) 2,5 kg/mol (b) 3,0 kg/mol
35.3 [ϕ; x; ΔS/(J/K mol)]: (0; 0; 0); (0,2, 0,00048; 1,86); (0,4; 0,0013; 4,26); (0,6; 0,0029; 7,63);
(0,8; 0,0076; 13,4); (1; 1; 0)
35.4 112 Pa **35.5** $\langle M \rangle_N = 300$ kg/mol; $w = 1{,}91 \times 10^{-21}$ J = 1,15 kJ/mol
35.7 (Raoult; Flory; mod. Flory): (0,9999631; 0,999820; 0,9999551); (0,99808; 0,824; 0,907)
35.8 10,08 kg/mol **35.9** 9,874 kg/mol **35.10** 78 kg/mol **35.11** 18 kg/mol
35.12 $K = 3{,}00 \times 10^{-3}$ m³/kg; $a = 0{,}640$
35.13 [θ; $(I_\theta/I_0)/(I_\theta/I_0)_{máx}$]: (0; 1); ($\frac{1}{8}\pi$; 0,927); ($\frac{1}{4}\pi$; 0,75); ($\frac{3}{8}\pi$; 0,573); ($\frac{1}{2}\pi$; 0,5)
35.14 I_θ(540 nm)/I_θ(750 nm) = 3,72 **35.15** $K = 3{,}38 \times 10^{-5}$ m² mol/kg²; M = 78,2 kg/mol
35.16 $K = 1{,}00 \times 10^{-7}$ m² mol/kg²; $R_{90} = 0{,}02$/m **35.17** 0,934/m; 123 kg/mol
35.18 (a) $K = 9{,}18 \times 10^{-5}$ m² mol/kg²; 2,46 veces mayor (b) 2,30/m
35.19 (a) $-\Delta I = 0{,}0156$ W/m²; (b) 47,8 kg/mol **35.20** (a) 150 kg/mol (b) 4,46 nm
35.21 (a) 576 nm/s (b) 268 min (c) $5{,}47 \times 10^{-11}$ kg/s (d) $7{,}40 \times 10^{-11}$ m²/s
35.22 $5{,}22 \times 10^{-14}$ s **35.23** 69,9 kg/mol **35.24** $c_7/c_6 = e^{409}$ **35.25** $c_7/c_6 = e^{-0.00684}$

Indice de materias

absorbancia, 620
absorción,
  coeficiente de Einstein, 684
  con disociación, 950
  de luz, 618
acetileno, 583
acetiluro, ion, 583
actinómetro, 941
actividad(es),
  coeficiente de,
    iónica media, 378 y sgs.
    iónica media, tabla de, 380
    y propiedades coligativas, 380
  concepto de, 368 y sgs.
  de sustancias volátiles, 370
  determinación a partir de potenciales de celda, 415 y sgs.
  en soluciones electrolíticas, 376 y sgs.
  iónica media, 377
  iónicas individuales, 377
  potencial químico y, 360, 376
  propiedades coligativas y, 373 y sgs.
  sistema práctico
    para solutos no volátiles, 373
    para solutos volátiles, 373
  sistema racional de, 369
  y concentración efectiva, 375
  y equilibrio de reacción, 375 y sgs.
adenina, 965
ADN, 965
adsorbato, 452
adsorbente, 452
adsorción, 452 y sgs.
  en sólidos, 452
  física, 454
  isoterma de
    BET, 455
    de Freundlich, 452
    de Gibbs, 450
    de Langmuir, 453, 918
  química, 454
  tensión superficial y, 446
afinidad de una reacción, 901
agua,
  bandas de absorción en el infrarrojo, 671
  diagrama de fases, 285
  espectro de microondas del, 670
  espectro fotoelectrónico del, 655
  geometría molecular, 576
  temperatura (o punto) de ebullición del, 713
agua, molécula de
  configuración electrónica para la, 681
  funciones de onda de la, 606 y sgs.
  niveles de energía de la, 609
  operaciones de simetría de la, 597
aire acondicionado, 180
aislantes, bandas de energía en, 753
alcoholes, temperaturas de ebullición de, 713
aminas, temperaturas de ebullición de, 713
aminoácidos, 965
amoniaco,
  geometría molecular, 578
  orbitales moleculares para el, 605
  simetría del, 601
  síntesis de, 253
análisis
  de grupos terminales, 980
  térmico, 348
anarmonicidad, 663
ángulo de contacto, 439
ángulos interfaciales, constancia de los, 737
ánodo, definición de, 423
área(s),
  catódicas, 937
  superficial, determinación del, 458
Arrhenius, ecuación de, 856, 894, 899, 905
Arrhenius, S., 473, 814, 856
atmósfera,
  composición de la, 26, 31
  iónica, 387
átomo, 2, 471
  energía de ionización del, 560
  estados de energía del, 624
  hipótesis cuántica en el, 473
  modelo de Bohr, 473, 483, 492
  modelo de Bohr-Sommerfeld, 486
  modelo de Rutherford, 473, 478, 484, 492
  modelo de Schrödinger, 492
  modelo de Thomson, 473
  modelo nuclear del, 473, 478, 484
  propiedades magnéticas del, 555, 634 y sgs.
  radio del, 560
aufbau, principio de, 556
avance de la reacción, 5, 244 y sgs., 842
Avogadro,
  constante de, 4
  ley de, 10, 472
azeotropos, 327 y sgs.
  tablas de, 327
azida, ion, 584
azimutal, número cuántico, 543, 549
  código alfabético para, 549
  regla de selección, 549
azufre, diagrama de fases del, 285

Balmer, 483
  serie de, 549, 618
banda de energía, 751
  en aislantes, 753
  en conductores, 753
  en cristales iónicos, 754
  en semiconductores, 754
banda electrónica, 678
bandas,
  de absorción infrarroja para el agua, 671
  de combinación, 670
  de sobretonos, 670
  de vibración-rotación, 663 y sgs.
  sistema de, 678
bcc, 720, 722

Beattie-Bridgeman,
constantes de, 50
ecuación de, 48
Becquerel, 473
Beer-Lambert, ley de, 620
benceno, geometría molecular del, 582
Berthelot,
ecuación de, 49
ecuación modificada de, 49
BET, isoterma de adsorción, 455
Blodgett, 452
Bodenstein y Lind, 863
Bohr,
magnetón de, 555, 635
modelo de, 492
atómico, 483 y sgs.
Bohr, N., 473, 478
Boltzmann,
constante de, 70
distribución de, 25, 94, 481, 899, 990
para iones, 383
para iones en estado estacionario, 835
paradoja de, 202
bomba
atómica, 871
calorimétrica, 145, 152
de calor, 172, 180
borato, geometría del ion, 582
Born, 564
repulsión de, 748
Born-Haber, ciclo de, 750
Born-Oppenheimer, aproximación de, 564, 659
Boyle,
ley de, 8
temperatura de, 40, 230
Brackett, series de, 549
Bragg, ley de, 739
Bravais, malla de, 732, 733
Bredig, arco de, 463
Brønsted-Bjerrum, ecuación de, 911
Brunauer, S., 455
Bunsen, coeficiente de absorción de, 334
burbujas, 442

cadenas ramificadas, 869
calor,
de combustión, 141 y sgs.
de dilución, 144
definición de, 109
de formación, 138
determinación del, 141
para átomos gaseosos, tabla de valores, 150
de fusión, 92
de mezclado, 243
de reacción, 136 y sgs.
de solución, 144
de sublimación, 92
de vaporización, 92
diferencial de solución, 268
en la operación de una celda reversible, 406
calórico, 472
calorimetría, 141
calorímetro adiabático, 151
Calvin, M., 957
cambio de estado, 109, 162
adiabático, 133 y sgs.
a presión constante, 125
a volumen constante, 121 y sgs.
definición, 107 y sgs.
cambios naturales,
entropía y, 208
fuerzas impulsoras de los, 222
campo central, problema de, 542
campo eléctrico, 806, 1008
de una onda de luz, 613
en un dieléctrico, 696
campo magnético, 636
de la onda de luz, 613
Cannizaro, 472
cantidad de sustancia, 4
cantidades molares parciales, 264
en mezclas de gases ideales, 267
capacidad calorífica,
a presión constante, 127
a volumen constante, 80
cociente de, (C_p/C_v), 129
de gases, 80 y sgs.
tabla de valores, 148
del gas de electrones, 769
de sólidos cerca de 0 K, 199
de un sistema reactivo, 260
diferencia de (C_p/C_v), 128
ley T cúbica de Debye para la, 199
tabla de, 81
teoría de Debye, 769
teoría de Einstein, 769
vibracional, 82 y sgs.
capacidad de avance, 6
capacitancia, 699
capacitor, 696
capas
cerradas, 626
electrónicas, 557
carácter de una matriz, 599
carbonato, geometría del ion, 582
Carnot, ciclo de, 161 y sgs., 175
gas ideal en un, 170
Carnot, máquina de, 174
bomba de calor, 173
refrigerador, 172, 179
Carnot, S., 161, 472
catálisis, 877 y sgs.
ácido-base, 883
enzimática, 882
función de la superficie en la, 920
catalizador, 841, 844
cátodo, definición de, 423
ccp, 720
celda,
con transferencia, 418
de concentración, 416 y sgs.
de conductividad, 810
de Daniell, 219, 397, 430
reversible, 413
efecto del calor en, 406
secundaria, 422
sin transferencia, 418
celda de combustible, 421, 424 y sgs.
tabla de reacciones en, 426
celda electroquímica, 219, 393 y sgs.
clasificación de 421
como fuente de energía, 420
de combustible, 421
diagramas de, 397
primaria, 421
Celsius, 102
centros activos, 922
cero, ley (véase *termodinámica*), 100
cero absoluto, 58
César, Julio, 32
cianamida, ion, 584
cianato, ion, 584
cianida, ion, 583
ciclo,
de Born-Haber, 750
definición de, 107 y sgs.
reversible, 162
cielo, azul del, 984
cinética química, 841 y sgs., 893 y sgs., 915 y sgs.
aspectos teóricos, 893 y sgs.
citosina, 965
Clapeyron, ecuación de, 280, 322
integración de la, 287
Clausius, desigualdad de, 177
Clausius, R., 170, 472
Clausius-Clapeyron, ecuación de, 94, 258, 308
Clausius-Mosotti, ecuación de, 700
Clément-Désormes, experimento de, 154
CLOA, 606
clorofila, 957
cloruro de cesio, estructura del, 724
cloruro de sodio, estructura del, 724
cociente propio
de actividades, 375
de coeficientes de actividad, 376
de fugacidad y actividad, 402
de molalidades, 375
de presiones, 247
coeficiente
de conductividad térmica, 785, 789
osmótico, 374
coeficiente de rendimiento
de una bomba de calor, 173
de un refrigerador, 172
coeficiente de viscosidad, 792
tabla de, 795
unidades del, 793
cohesión, energía de
en cristales iónicos, 746 y sgs.
en metales, 756
colectivo, 758
configuraciones del, 760
colisión,
binaria, 897
elástica, 53
en un gas, 789
sección transversal de, 944
triple, 897
coloides, 462
liofílicos, 462
doble capa eléctrica y estabilidad de, 164
liofóbicos, 462, 464
columna de destilación
de burbujeo, 325
fraccionada, 324
combustible fósil, 173, 180
combustión, calor de, 141 y sgs.
complejo activado, 903
componentes, definición de, 292

compresibilidad,
coeficiente de, 183
tabla de valores, 93
de un sistema reactivo, 260
compresión, 113.
Compton, efecto, 520
compuesto, 1, 471
intersticial, 124
conducción de calor, ley de, 789
conducción eléctrica, 805 y sgs.
conductancia, 805, 806
en disolventes no acuosos, 828
mediciones de, 820 y sgs.
para frecuencias y campos altos, 827
conductividad, 805, 806
a dilución infinita, determinación, 814
del ion hidrógeno, 824
del ion hidroxilo, 824
dependencia en la temperatura, 825
en metales, 807
molar, 806, 813
térmica, 187 y sgs.
conductividad eléctrica, 785, 805
en soluciones iónicas, 809
conductividades iónicas, 820
molares, 820
conductores, bandas de energía en, 753
configuración
del colectivo, 760
del sistema, 203
configuración electrónica,
de átomos, 558, 559
de elementos de transición, 559
interna, 559
de gases inertes, 559
de halógenos, 559
de metales
alcalinos, 559
nobles, 559
para la molécula de agua, 681
símbolos de término de, 627 y sgs.
tabla de, 558
congelación, disminución de la temperatura de, 301 y sgs.
constante de la, 304
tabla, 306
y el coeficiente de actividad iónica media, 378
y las actividades, 371
conmutador, 498, 502
conservación de energía, ley de, 98, 472
conservación de masa,
ley de la, 3
y ecuaciones químicas, 4
constante del aumento de la temperatura de ebullición, 308
tabla de, 309
constante rotacional, 661
constantes
críticas, 47
de malla para metales comunes, 723
fundamentales, 1019
matemáticas, 1020
contacto térmico, 101
continuidad de estados, principio de, 42
convenciones para la energía de Gibbs, resumen de, 396
conversión interna, 943 y sgs.
coordenadas
cartesianas, 496
y momentos conjugados, 520
corriente, 805, 806
anódica, 924
catódica, 924
corriente, densidad de, 806
en un electrodo, 924 y sgs.
de intercambio, 925
velocidad de reacción y, 923
corriente-potencial, relación, 927 y sgs.
consecuencias generales de la, 933 y sgs.
corrimiento químico, 641, 653
corrosión, 935 y sgs.
de metales en ácidos, 935
inhibición de la, 938
por contacto metálico, 938
por oxígeno, 937
Coulomb, ley de 698, 746, 1008
crecimiento,
bacteriano, 849 y sgs.
ley de, 850
criohidrato, 348
cristales,
clases de, 729
covalentes, 718, 719
requisitos geométricos en, 727
enlazados por hidrógeno, 719
examen por rayos X, 737
de van der Waals, 719
iónicos, 719
bandas de energía en, 754
empaquetamiento en, 723
energía de cohesión en, 723
requisitos geométricos en, 722, 723
metálicos, 719
simetría de los, 727
cristal rotatorio, método del, 740
cromatografía de permeación de gel, 979
cuántica, teoría, 487
cuantización 78 y sgs., 504
cuanto de energía, 482
cuarteto, 626
cuerpo negro, radiación de, 479 y sgs.
hipótesis cuántica y, 473
tratamiento de Planck, 483
tratamiento de Rayleigh-Jeans, 480
Curie, M., 477
Curie, P., 477

Charles, ley de, 8, 10
Christiansen, J. A., 864

Dalton, J., 471
Dalton, ley de, 19, 28, 59
Davisson, 474, 487
de Broglie, 474, 486
fórmula de, 486, 489
Debye,
ecuación de, 701
longitud de, 387
Debye, P., 198, 379
Debye-Falkenhagen, efecto de, 827
Debye-Hückel,
ley límite de, 386, 388, 911
teoría de, 379, 826
Debye-Scherrer, método de, 740
DeDonder, desigualdad de, 901
degeneración, 504, 566, 763, 772
densitómetro, 740
depresión capilar, 437 y sgs.
derivada, 997
desintegración,
constante de, 848
radiactiva, 848 y sgs.
destilación,
columnas de, 325 y sgs.
de líquidos
inmiscibles, 343
parcialmente miscibles, 343
de mezclas azeotrópicas, 326 y sgs.
fraccionada, 324 y sgs.
columna de, 324
isotérmica, 321
detector de electrones, 651
detergentes, 465
diagrama de correlación para moléculas diatómicas, 592
diagramas de celda, 397 y sgs.
diálisis, 463
diamante, estructura del, 727
diámetro molecular, 789, 794
dieléctrica, constante, 697 y sgs., 710
dieléctricos, polarización en, 696 y sgs.
Dieterici, ecuación de, 49
diferencial
exacta, 113
e inexacta, 120
inexacta, 113
diferencial exacta, 174, 182
propiedades de la, 185 y sgs.
difracción, patrón de, 487
rayos X, 731
difusión, 785, 795 y sgs.
capa de, 916
coeficiente de, 785, 916
de electrólitos, 833
de iones, 831
de macromoléculas, 990
de un electrólito, 831 y sgs.
potencial de, 832, 834
superficie de, 452
transporte de carga y, 828 y sgs.
dilución,
calor de, 144
ley de, 815
dióxido de carbono, 583
diagrama de fases, 284
energía vibracional del, 667
modos vibracionales para el, 667
dirección de los procesos naturales, 100
disolvente, definición de, 297
dispersión,
de luz, 981 y sgs.
energía de, 707
fuerzas de, 707
rayos alfa, 477
rayos gamma, 520
distancias internucleares, 617
distribución,
barométrica, 23
ley de, 23 y sgs.
de Boltzmann, 94

de energía, 73 y sgs., 206 y sgs., 758 y sgs.
de la velocidad, 60
de Maxwell, 60 y sgs., 86
de Maxwell-Boltzmann, 85, 96
de Nernst, ley de, 335
de partículas en una solución coloidal, 27
de un soluto entre dos disolventes, 335
espacial, 60
gravitacional, ley de la (véase *distribución barométrica*)
intervalos de clasificación, 60
uniforme, 202
verificación, 86
distribución, función de, 60 y sgs., 760
gaussiana, 64
Döbereiner, tríadas de, 473
doble capa, 459
de Gouy, 459
de Gouy-Chapman, 459
de Helmholtz, 459
de Stern, 459
eléctrica, 459
estabilidad en coloides liofóbicos, 464
doblete, 626
Dorn, efecto, 461
Dulong y Petit, 472
duNouy, tensímetro de, 434

ebullición, aumento de la temperatura de, 301, 307 y sgs.
ecuación
fotoeléctrica, 483
termométrica, 102 y sgs.
ecuación de estado, 8, 13
para una mezcla gaseosa, 19
propiedades extensivas, definición, 13
termodinámica, 223 y sgs.
ecuaciones fundamentales de la termodinámica, 222 y sgs.
ecuaciones químicas, 4
Edison, celda de almacenamiento de, 427
EEH (electrodo estándar de hidrógeno), 396
EER, 180
efecto
de asimetría, 826
del ion común, 390
de salado, 390
electroforético, 826
salino, 389
túnel, 528
efecto fotoeléctrico, 473, 482, 483
hipótesis cuántica en el, 473
interpretación de Einstein del, 482, 483
efectos electrocinéticos, 461
eficiencia energética, razón de (EER), 180
Eigen, M., 872
Einstein, A., 473, 482, 483
Einstein, coeficiente de absorción de, 684, 946
einstein, definición del, 614

eje
de rotación, 729
helicoidal, 732
ELAQ (espectroscopia electrónica para análisis químico), 651
electrodo(s),
clases de, 407 y sgs.
de calomel, 408
de gas-ion, 407
de ion metálico-metal, 407
de mercurio-óxido mercúrico, 408
de mercurio-sulfato mercuroso, 408
de metal-sal insoluble-anión, 407
de oxidación-reducción, 408
de plata-cloruro de plata, 407
de quinhidrona, 429
irreversible, 925
reversible, 925
electrodo estándar de hidrógeno, 396
electroforesis, 461
electrólisis, 923 y sgs.
electrólito,
actividad de un, 376 y sgs.
difusión de un, 831 y sgs.
potencial químico de un, 376
electrólitos coloidales, 465
electromaquinado, 420
electrón,
descubrimiento del, 473 y sgs.
longitud de onda del, 474
momento magnético del, 555
electrones
equivalentes, 627
no equivalentes, 628
electroósmosis, 461
electroosmótica, contrapresión, 461
electrostática, fundamentos de, 1008
elemento, 1
elementos
de simetría, 595
de transición interna, configuración electrónica de, 559
elevación capilar, 437 y sgs.
emisión estimulada, 686
Emmet, P. H., 455
emulsiones, 466
energía, 107
cambios de, 120 y sgs.
cinética, 98, 99
clases de, 98
conservación de, 98 y sgs.
conversión entre clases de, 99 y sgs.
de activación, 856, 893 y sgs.
tabla de, 921
de deformación, 98
de enlace, 150
de Gibbs de activación, 906
de interacción, 707 y sgs.
contribuciones a la, 711 y sgs.
de ionización, 560, 561, 707, 710
de transición, 719
de un sistema, 758 y sgs.
definición de, 118
de vaporización, 695
dispersión de, 707
eléctrica, 98
fuentes de, 420 y sgs.
celdas electroquímicas como, 420
prácticas, 423
requerimientos para, 421
libre (véase *Gibbs, energía de*), 219 y sgs.
magnética, 98
mecánica, 98
conservación de, 99
nuclear, 98
potencial, 98, 99
promedio por molécula, 70
propia de una esfera cargada, 382
propiedades de la, 120
relativista, 98
rotacional, 79 y sgs.
solar, 179
superficial, 98
térmica, 98, 100
traslacional, 78 y sgs.
vibracional, 79
energía cinética, 98, 99
de movimiento aleatorio, 58
de una molécula, 58
promedio, 58
energía de cohesión
en cristales iónicos, 746 y sgs.
en metales, 756
energías de enlace de electrones 1s, 651
energía superficial, 432 y sgs.
formulación termodinámica, 436
partículas pequeñas y, 439
enlace,
covalente, 727
de hidrógeno, 714
doble, 583
energía de, 150, 617
entalpías de, 149
fuerza del, 573
longitud de, 584
orden de, 584
pi, 581
químico, 565 y sgs.
refracción de un, 704
sigma, 580
triple, 583
van der Waals, 727
enlace covalente, 564 y sgs., 571 y sgs., 727
carácter direccional, 572 y sgs.
carácter parcial iónico, 572
en elementos del segundo periodo y superiores, 586
enlaces múltiples, 580
entalpía, 126 y sgs.
de activación, 895
de enlace, 149
de formación, 138
estándar, 139
valores convencionales de, 140
entorno, definición de, 107
entrecruzamiento, 966
entropía, 161 y sgs.
como función de T, 193
como función de T y P, 191 y sgs.
como función de T y V, 189 y sgs.
de activación, 907
de evaporación de líquidos asociados, 715
definición de, 173, 760
definición estadística de, 203, 760

del universo, 208
reacciones químicas y la, 262
de mezclado, 209, 240 y sgs.
estado estándar del gas ideal, 196
producción de, 900 y sgs.
propiedades de la, 182 y sgs.
valores estándar, tabla de, 198
y probabilidad, 201 y sgs.
entropía, cambios de
a T constante, 183 y sgs.
con cambios en las variables de estado, 189 y sgs.
en gases ideales, 194 y sgs.
en reacciones químicas, 200
enzima
número de inversión de una, 883
equilibrio,
condiciones de, 216
de fases en sistemas simples, 277 y sgs.
de vaporación, 258
diagrama de (véase *fases, diagrama de*)
en celdas electroquímicas, 393
en sistemas
de tres componentes, 358
no ideales, 368
en soluciones iónicas, 388
entre fases condensadas, 340
gas-sólido, 357
heterogéneo, 256
homogéneo, 256
líquido-gas, 282
líquido-líquido, 340 y sgs.
en sistemas de tres componentes, 359
líquido-vapor, diagramas de fase para, 318 y sgs.
mecánico, condición para el, 226
metaestable, 286
sólido-gas, 283
sólido-líquido, 281, 345 y sgs.
y actividad, 375 y sgs.
y la integración de la ecuación de Clapeyron, 287 y sgs.
equilibrio, constante de
a partir de potenciales de media celda, 408 y sgs.
dependencia de la temperatura, 254 y sgs.
en fracciones mol, 250
en presiones, 248 y sgs.
función de partición y, 777
mediciones calorimétricas de la, 255, 260
para reacciones elementales, 859
equilibrio químico, 235, 244 y sgs.
en mezclas
de gases ideales, 247
de gases reales, 249
entre gases ideales y fases condensadas puras, 256
equilibrio térmico, 101
condición de, 218
ley del, 100
equipartición de la energía, 76 y sgs.
ley de, 480
error, función de, 68 y sgs., 528
tabla de, 69
espectro
fotoelectrónico del agua, 655
infrarrojo
de la acetona, 672
y enlaces de hidrógeno, 716
espectros, 473
atómicos, 548, 555, 621 y sgs.
característicos de rayos X, 645
de absorción, 618
de emisión, 618
de infrarrojo, 660
de vibración-rotación del HCl, 664
efecto del campo magnético sobre los, 636
electrónicos, 675 y sgs.
orígenes de los, 617
rotacionales, 660, 661
vibracional-rotacional, 660, 662, 666
espectros atómicos
del átomo
de calcio, 633
de hidrógeno, 619
de litio, 630
de metales
alcalinos, 631
alcalinotérreos, 631
de sistemas
de dos electrones, 631
monoelectrónicos, 629 y sgs.
efecto del campo magnético en los, 636
ejemplos de, 629
teoría de los, 621 y sgs.
espectroscopia
atómica, 613 y sgs., 625 y sgs.
de absorción, 616
de emisión, 616
de fluorescencia de rayos X, 649
de rayos X, 645 y sgs.
electrónica para análisis químico, 651
fotoelectrónica
de rayos X, 651
ultravioleta, 655
infrarroja, aplicaciones de, 670
molecular, 659 y sgs.
espectros de absorción, 618
de moléculas orgánicas, 949
espectros de emisión, 618
de moléculas orgánicas, 949
espectros electrónicos, 675
de moléculas poliatómicas, 679
espín,
electrónico, 555
momento angular del, 556
nuclear, 639
función de onda para, 774
número cuántico, 774
número cuántico del, 555
espontaneidad, condiciones de, 216 y sgs.
espumas, 466
estabilidad, constante de, 410
estabilidad de un sistema
mecánica, 183
térmica, 183
estado,
crítico, 44
de un sistema, 8
ecuación de, 8
fotoestacionario, 957
L, 648
M, 649
K, 647.
estado de un sistema, variación con el tiempo, 683
estado estacionario, aproximación del, 869
estado excitado, 81
estado fundamental, 81
definición de la energía del, 565
estado propio, 502
degenerado, 504
no degenerado, 504
estados correspondientes, ley de, 47
estados estándar
para actividades prácticas, 372
para electrodos, 399
para el electrodo de hidrógeno, 402
para el gas ideal, 196
para la energía de Gibbs, 228 y sgs.
resumen de, 396
para la solución ideal diluida, 331 y sgs.
estados metaestables, 44
estándar de reacción, energía de Gibbs, 247
estequiometría, 5
estructura,
CaF_2 (fluorita), 726
CsCl, 724
cúbica centrada
en el cuerpo, 720, 722
en la cara, 720, 721
de empaquetamiento denso, 720
de sólidos, 718
determinación mediante difracción de rayos X, 740
diamante, 727
hexagonal de empaquetamiento denso, 720, 721
NaCl, 724
propiedades termodinámicas y, 758 y sgs.
TiO_2 (rutilo), 726
ZnS (blenda de cinc), 724
ZnS (wurtzita), 724
estructura electrónica, 617
acetileno, 583
de sólidos, 751
dióxido de carbono, 583
hexafluoruro de azufre, 587
ion acetiluro, 583
ion azida, 584
ion cianamida, 584
ion cianato, 584
ion cianuro, 583
ion hexafluorofosfato, 587
ion nitronio, 584
monóxido de carbono, 583
nitrógeno, 583
óxido nitroso, 584
pentafluoruro de fósforo, 587
propiedades macroscópicas y, 746 y sgs.
estructuras cristalinas para metales comunes, 723
estructuras densamente empaquetadas, requisitos geométricos de las, 719
estructuras iónicas en enlaces covalentes, 590

etano, descomposición del, 866 y sgs.
etileno
  forma *cis*, 581
  forma *trans*, 581
  geometría molecular, 581
Euler, ecuación de, 512
eutéctica, temperatura, 346
eutéctico,
  alto, 349
  diagrama, 345 y sgs.
exaltación (en refracción), 704
expansión térmica,
  coeficiente de, 9
  tabla de valores de, 93
explosión, límites de, 871
explosiones, 869
extensión, coeficiente de, 445
extinción, 943 y sgs.
  sección transversal de, 944
Eyring, ecuación de, 905
Eyring, H., 903

factor
  estérico, 896
  preexponencial, 856
Faraday, 472
fase,
  condensada, 90 y sgs.
  definición de, 42
  estabilidad de una, 277
  reacción de, 352
fases, diagrama de
  agua, 285
  agua-butanol, 344
  agua-carbonato de potasio-alcohol metílico, 365
  agua-cloruro de amonio-alcohol metílico, 361
  agua-cloruro de sodio, 349
  agua-cloruro férrico, 351
  agua-nicotina, 342
  agua-sulfato de cobre, 357
  agua-sulfato de sodio, 353
  agua-trietilamina, 342
  azufre, 285
  bronce, 357
  condensadas, 340 y sgs.
  dióxido de carbono, 284
  formación de compuesto, 350
  níquel-cobre, 354
  plomo-antimonio, 347
  potasio-sodio, 353
  presión-composición, 318 y sgs.
  sustancias puras, 284 y sgs.
  temperatura-composición, 322
fases, equilibrio de
  en sistemas simples, 277 y sgs.
fases, regla de las, 277, 290 y sgs.
fcc (cúbico centrado en la cara), 720, 721
fem, 400
fenómenos transitorios en un sistema fotoquímico, 946 y sgs.
Fick,
  ley de, 785, 830
  segunda ley de, 798
fisión nuclear, 871
Flory, ecuación de, 972
flujo, 785, 1010
  definición de, 785
  laminar, 792
  magnético, densidad de, 636, 805
fluorescencia, 939, 941 y sgs.
  decaimiento de la, 946
  extinción de la, 943 y sgs.
  secciones transversales para la extinción de la, 945
fluoruro de hidrógeno, temperatura de ebullición del, 713
formaldehído, geometría molecular del, 580
fosforescencia, 939, 941 y sgs.
  decaimiento de la, 946
fotografía infrarroja, 957
fotólisis
  de flash, 946 y sgs.
  del HI, 953
fotón, 483, 487
fotoquímica, 939 y sgs.
  entre hidrógeno y bromo, 954
  equivalencia
    ley de la, 939
  reacción
    ejemplos de, 953
fotosensibilización, 956
fotosíntesis, 957 y sgs.
Fourier, ley de, 785
fracción mol, definición de, 19
Franck-Condon, condición de, 677, 941
frecuencia,
  angular, 522
  definición de, 613
  de sobretonos, 666
  factor de, 856, 906
  rotacional, 661
Freundlich, isoterma de adsorción de, 452
fricción,
  coeficiente de, 785, 807
  fuerza de, 807, 987
frontera, definición de, 107
frontera móvil, método de la, 818
fuerza
  centrífuga, 988
  del enlace, 573
  electromotriz, 400
fuerzas
  atractivas (véase *fuerzas intermoleculares*), 36
  impulsoras en cambios naturales, 222
  intermoleculares, 37, 90, 695 y sgs., 704 y sgs.
fugacidad, 229, 238, 368
función, 997
  compleja, 495 y sgs.
  de varias variables, 999
  factorial, 66 y sgs.
  operador correspondiente a una, 497
  real, 495 y sgs.
  trabajo máximo, 218
función de distribución radial para sodio líquido, 743
funciones
  cuadráticamente integrables, 496
  de partición moleculares, 763 y sgs.
  propias
    conjunto ortonormal de, 506
    degeneradas, 504
    no degeneradas, 504
  termodinámicas
    dependencia con la composición, 263
    funciones de partición y, 761 y sgs.
fusión, calor de, 92

g, 688
galvanoplastia, 420
gas de electrones, capacidad calorífica del, 769
gases, 8 y sgs.
  cálculo de la presión, 54
  capacidad calorífica de los, 80 y sgs.
    tabla, 81
  comportamiento real de los, 695
  constante de los, 11
  estructura de los, 53
  licuefacción de los, 35
  modelo de, 53
  reales, 34 y sgs.
    energía de Gibbs de, 229
    isotermas de los, 41
  teoría cinética de los, 53 y sgs.
gas ideal,
  en un ciclo de Carnot, 170
  potencial químico en una mezcla de, 239 y sgs.
  potencial químico de un (puro), 238 y sgs.
  propiedades de un, 14
gas ideal, ley del, 10
  desviaciones a la, 34 y sgs.
gas ideal, mezcla de
  cantidades molares parciales en, 267
gauss, 636
Gauss, ley de, 1011
gaussiana,
  distribución, 64
  superficie, 696
Gay-Lussac 9, 472
Geiger, 473, 477
gel, cromatografía de permeación, 979
geles, 462
geometría molecular, 576
gerade, 688
Germer, 474, 487
Gibbs, 473
  función de, 219
  isoterma de adsorción de, 450
Gibbs, energía de, 219 y sgs., 235, 446, 784
  como función del avance, 246
  contribución eléctrica a la, 381
  de activación, 908
  de electrones, 402
  de formación, 251 y sgs.
  de gases reales, 229
  de líquidos y sólidos, 227
  de mezclado, 240 y sgs.
  dependencia con la temperatura, 230
  de reacción, 245 y sgs.
    valor estándar, 247
  de una mezcla, 237
  de una película superficial, 432
  de una reacción de celda, 393
  de una solución electrolítica, 376
  de un gas ideal, 228

emulsiones y, 466
estado estándar de la, 228
estándar, 251 y sgs.
de adsorción, 458
en una celda plomo-ácido, 424
parcial molar, 238
propiedades de la, 227
variación en composición y, 235
y el potencial de celda, 399
Gibbs, J. W., 291
Gibbs-Duhem, ecuación de, 266, 300, 374, 447
Gibbs-Helmholtz, ecuación de, 231, 303
Gibbs-Konovalov, teorema de, 326
gota de aceite, experimento de la, 476
gota en reposo, método de la, 442
gotas pequeñas, presión de vapor de, 439
Goudsmit, 555
Gouy, 459
grado de avance de la reacción (véase *avance de la reacción*)
grado de disociación, efecto salino en el, 389
grados de libertad, 78, 659
Graham, ley de, 796
Grahame, D. C., 459
Grotthuss y Draper, ley de, 939
grupo,
clases de, 596
definición de, 596
representaciones de un, 599
representaciones irreducibles de un, 599 y sgs.
tabla de caracteres para un, 599 y sgs., 1025
tabla de multiplicación para, 598
teorema de ortogonalidad, 603 y sgs.
teoría de, 596
grupos de electrones, refracción de, 703
guanina, 965
gutapercha, 966

hábito, 731
cristalino, 731
Hall,
coeficiente de, 807
efecto, 808 y sgs.
potencial de, 808
hcp (hexagonal de empaquetamiento denso), 720, 721
Heisenberg, principio de incertidumbre de (véase *incertidumbre, principio de*)
Heisenberg, W., 474, 487, 521
Heitler, 565
Helmholtz, 459, 472
doble capa de, 459
energía de, 218
propiedades de la, 226
energía libre de, 218
función de, 218
planos de, 459
Henry, ley de, 373
y la solubilidad de los gases, 332
Hermite,
ecuación de, 525
polinomios de, 525 y sgs.
expresión general para, 526
tabla de, 526
Hertz, 473, 478
Herzfeld, K. F., 864, 866
hevea, 966
hexafluorofosfato, ion, 587
hexafluoruro de azufre, 587
hibridación(es), 578
geometrías de varias, 588
híbrido, orbital, 578
octaédrico, 588
tetraédrico, 578
trigonal, 580
trigonal bipiramidal, 588
hidrógeno,
de equilibrio, 776
espectro del, 618
normal, 775
orto-, 774
orto- y para-, 210
para-, 774
hidrógeno, átomo de
distribución de probabilidad en el, 550
funciones de onda para el, 546
mecánica cuántica del, 542
niveles de energía del, 548
nube electrónica en el, 550
reglas de selección para el, 690
solución de la ecuación radial del, 543
teoría de Bohr del, 473
hidrógeno, electrodo de
estándar, 396
polarización en el, 924
sobrevoltaje en el, 931
hidrógeno, enlace de
y difracción de rayos X, 716
y espectros infrarrojos, 716
hidrógeno, molécula de,
enlace covalente en la, 564 y sgs.
funciones de onda para la, 566 y sgs.
método del enlace valencia, 567 y sgs.
nube electrónica en la, 569
orbitales moleculares en la, 590
hidrógeno, reacción de producción de, 925
hidrógeno-bromo, reacción de, 863 y sgs.
hidrógeno oxígeno, celda de, 424
hidrógeno-yodo, reacción de, 859
Hinschelwood, C. N., 870
hipótesis cuántica,
átomo y la, 473
efecto fotoeléctrico y la, 473
radiación del cuerpo negro y la, 473, 483
Hittorf, método de, 817
Hofeditz, W., 865
Hooke, ley de, 662
Hückel, E., 379
hueco
octaédrico, 724
tetraédrico, 727
hule, 966 y sgs.
humedad relativa, 299
Hund, 565
regla de, 625, 629

incertidumbre,
definición de, 518 y sgs.
principio de, 507, 519 y sgs.
infrarrojo, radiación, 617
inhibidor, 841, 844, 878
anódico, 939
catódico, 939
iniciación en cadena, 865
integrales, 998
cíclicas, 118
para la teoría cinética de los gases, 68
interacción,
energía de, 707 y sgs.
contribuciones a la, 711 y sgs.
leyes de, 710 y sgs.
intercambio,
degeneración de, 566
densidad de corriente de, 929
definición de, 925
interés compuesto, 850
interfaz, fenómeno eléctrico en la, 459
interludios matemáticos,
álgebra de operadores, 497 y sgs.
diferenciales exactas e inexactas, 185 y sgs.
ideas generales, 997 y sgs.
integrales para la teoría cinética, 65 y sgs.
simetría y teoría de grupos, 595
inversión,
número de, 883
operación de, 687
iones, migración de, 812 y sgs.
isobaras del gas ideal, 15
isómeros geométricos, 581
isométricas del gas ideal, 15
isoterma de adsorción
BET, 455
de Freundlich, 453
de Gibbs, 450
de Langmuir, 453, 918
isotermas
de la ecuación de van der Waals, 43
del gas ideal, 15
isotónica, solución, 312
isótopo, 2
isótopos, 476
IUPAC, 218

jabones, 465
Jeans, J., 480
Joule,
experimento de, 110, 123, 130
ley de, 124, 130, 225
Joule, J., 472
Joule-Thomson,
coeficiente de, 132, 225 y sgs.
efecto de, 132
experimento de, 124, 130

Kekulé, 473
Kelvin, 10, 104, 472
Kelvin, escala de temperatura, 169
Kohlrausch, ley de, 812
Kronecker, delta de, 506

Laguerre, polinomios de, 545
Lamer, V., 911

Lande, factor *g* de, 635
Langmuir,
cubeta de, 435, 450
isoterma de, 453
Langmuir, I., 435, 450, 452, 796
Langmuir y Blodgett, método de, 452
Larmor, frecuencia de, 636, 639
láser, 671
Laue,
método de, 738
patrón de, 758
Lavoisier, 471
LCAOS (véase CLOA), 606
LeBel, 473
LeChatelier,
desplazamiento de, 776
principio de, 255, 259 y sgs.
Legendre,
ecuación de, 537 y sgs.
tabla de funciones de, 537
Lennard-Jones, potencial de, 711
Lewis, G. N., 368, 567
ley
límite de Debye-Hückel, 386, 388
periódica, 473
leyes lineales, 786 y sgs.
licuación, 695
límite de absorción, 649
Lindemann, mecanismo de, 861
línea
anti-Stokes, 673
de unión, 320
líneas *D*, 631
Lineweaver-Burk, ecuación de, 883, 918
líquido, curva del, 346, 354
líquidos, 90 y sgs.
difracción de rayos X en, 743
sobrecalentados, 44
líquidos asociados, entropía de vaporización de, 715
London, F., 565, 707
London, fuerzas de, 707
longitud
de enlace, 584
de onda,
de electrones, 474
definición de, 613
de una partícula, 486 y sgs.
de onda de Broglie para una partícula en una caja, 513
luz, 613
Lyman, serie de, 549, 618

macromoléculas, 964 y sgs.
Madelung,
constante de, 747
energía de, 747
Madelung, E., 747
magnetón
de Bohr, 555, 635
nuclear, 639
malla
CsCl, 723
cúbica centrada
en la cara, 720, 721, 724
en el cuerpo, 720, 722
cúbica simple, 723
de Bravais, 732, 733
hexagonal de empaquetamiento denso, 720, 721
NaCl, 724
máquina reversible
máquina térmica, 162 y sgs.
eficiencia de, 165 y sgs.
Marsden, 473, 477
masa atómica, 2
masa molar, 2
de polímeros, 976 y sgs.
determinación de, 16
de un gas, 10, 16
distribución de, 976 y sgs.
métodos de medición, 980 y sgs.
promedio
másico, 979
numeral, 978
masa reducida, definición de, 533
matemáticas, constantes, 1019
materia, naturaleza ondulatoria de la, 474
matrices, 1004
operaciones de simetría como, 1006
Maxwell,
distribución de
como distribución de energía, 73
promedios y la, 72 y sgs.
verificación experimental de la, 86
relaciones de, 223
Maxwell, J. C., 473, 479
Maxwell-Boltzmann, distribución de, 85, 96
mecánica
newtoniana, 495, 507
ondulatoria, 487
mecánica cuántica, 474, 487
de la partícula
en una caja, 511 y sgs.
en una caja tridimensional, 529 y sgs.
libre, 510 y sgs.
del átomo de hidrógeno, 542 y sgs.
del oscilador armónico, 521
del rotor rígido, 534 y sgs.
desarrollo de Heisenberg, 521
de sistemas
dependientes del tiempo, 681
elementales, 509
postulados de la, 495 y sgs.
principios de la, 495
mecanismo, 857
de radicales libres, 865 y sgs.
media celda, 397
potencial de, 403
determinación del valor estándar, 414
significado del, 411 y sgs.
Mendeleiev, 473
mercurio, descomposición del óxido de, 258
metales, 719
conducción en, 807
energía de cohesión en, 756
metales alcalinos,
configuración electrónica de, 559
espectros de, 631
metales alcalinotérreos, espectros de, 632
metales nobles, configuración electrónica de, 559
metano, geometría molecular del, 579
mezcla,
ecuación de estado, 19
energía de Gibbs de una, 237
de gases, 19
variable composición, 18
mezclado,
calor de, 243
energía de Gibbs de, 240 y sgs.
entropía de, 209, 240 y sgs.
volumen de, 243
mezcla ideal, definición de, 240 y sgs.
Meyer, 473
micelas, 465
Michaelis-Menten, ley de, 882, 918
microondas,
espectro de, 669
radiación de, 617
migración de iones, ley de, 812
Miller, índices de, 736
Millikan, R. A., 476
mínimos cuadrados, método de, 1001
miscibilidad parcial
en líquidos, 340 y sgs.
en sólidos, 356
modos de movimiento, 659
mol, 3, 4
de reacción, 5, 140
molalidad,
definición de, 19
iónica media, 378
molar,
coeficiente de absorción, 620
polarización, 699
refracción, 701
molar, conductividad, 831
a dilución infinita, 813
definición de, 813
grado de disociación y, 814
molaridad, definición de, 18
molécula 2, 472
geometría de una, 670
molécula donante, 587
molecularidad, 858
moléculas diatómicas, 660, 662
distribución de carga en, 660
energía interna de, 531
funciones de onda para, 676
heteronucleares, 660
homonucleares, 660
parámetros para, 771
reglas de selección para, 676
moléculas no lineales,
espectros de, 669
momentos de inercia de, 669
moléculas no polares, 670
moléculas poliatómicas,
espectros electrónicos de, 679
espectros rotacionales y de rotación-vibración de, 666 y sgs.
reglas de selección para, 691
moléculas poliméricas, distribución en un campo gravitacional de, 27
molino de coloides, 463
momento angular, 535
componente *z* del, 538, 625
componente *z* del espín, 556, 625
espín, 624

total, 535, 539, 625
y momento magnético, 634
momento de inercia, 535
momento dipolar, 660, 697
definición de, 660
permanente, 699
por unidad de volumen, 697, 699
tabla de, 702
unidades Debye para el, 702
momento magnético, 634
del electrón, 555
del espín, 556
nuclear, 639
orbital, 556
monómero, 965
monóxido de carbono, 583
Moseley, ley de, 648
movilidad, 806, 807
generalizada, 806, 829
movimiento,
modos de, 79, 659
rotacional, 78
térmico, 58, 700
traslacional, 78
vibracional, 79
movimiento aleatorio, energía cinética del, 58
movimiento perpetuo
de primera clase, 120
de segunda clase, 164
movimientos nucleares, 564
multiplicidad, 625
Mulliken, R. 565

Natta, G., 967
neptunio, 872
Nernst,
ecuación de, 400 y sgs.
teorema del calor de, 199, 261
Nernst, W., 199, 261, 916
Nernst-Einstein, ecuación de, 831
Newland, octavas de, 473
nitrato, geometría del ion, 582
nitrógeno, 583
estructura electrónica, 583
nitronio, ion, 584
nitroso, óxido, 584
espectro de microondas del, 669
niveles de energía, 617
de moléculas diatómicas, 593
de una partícula en una caja, 515
moleculares, 588 y sgs.
para la molécula de agua, 609
rotacionales, 661
niveles electrónicos
singulete, 941
triplete, 941
normalización, 491, 505
notación *CH*. 720
nube electrónica
en el átomo de hidrógeno, 550
en estados con momento angular, 552
en la molécula de hidrógeno, 569
en orbitales moleculares, 591
nucleicos, ácidos, 964
número cuántico
azimutal, 543, 549
de espín, 555
de la componente z del momento angular, 624
de espín, 624
del momento angular
de espín, 624
orbital total, 624
en átomos polielectrónicos, 624
J, 625
l, 543, 549
L, 624
m, 543, 550
magnético, 543, 550, 624
M_J, 625
M_S, 624
n, 545, 547
principal, 545, 547
rotacional, 663
S, 624
vibracional, 662
número de coordinación, 586, 720, 726
número de onda, 661
definición de, 614

Ohm, ley de, 785, 805
OM, 606
onda,
ecuación clásica de, 487 y sgs.
electromagnética, 613
función de, 593 y sgs.
del espín nuclear, 774
determinante, 623, 628
de un electrón, 622
interpretación de la, 490
monoelectrónicas, 622
normalizada, 491, 496
para el átomo de hidrógeno, 545
para la molécula de hidrógeno, 566 y sgs.
para una partícula en una caja, 511
para un par electrónico, 566
simetría ante el intercambio, 774
simetría de la, 590, 593
Onsager, ecuación de, 826
operador
diferencial, 497
hamiltoniano, 499 y sgs.
hermítico, 503
laplaciano, 500
para coordenadas, 497
para momentos, 497
operadores,
adición de, 497
conmutación de, 498
lineales, 499
multiplicación de, 498
operadores, álgebra de, 497 y sgs.
operador hamiltoniano, 499
función propia del, 501
lineal, 504
operaciones de simetría y, 594
Oppenheimer, J. R., 564
orbital,
de antienlace, 590
de enlace, 590
definición de, 565
híbrido, 578
molecular, método del, 565
orbitales atómicos (OA), 606
orbitales moleculares (OM), 588
adaptados por simetría, 606
construcción de, 606
degeneración de, 606
nubes electrónicas en los, 591
para el amoníaco, 605
para la molécula
de agua, 606
de hidrógeno, 590
orden
de enlace, 584
de una reacción, determinación del, 855
ordenadas racionales, ley de las, 735
ordenamiento
de corto alcance, 718
de largo alcance, 718
orto-hidrógeno, 210
ortogonalidad,
de las funciones de onda, 505
teorema de, 603 y sgs.
ortonormal, conjunto, 506
ortorrómbico, sistema, 729
oscilador armónico, 521 y sgs.
energía potencial del, 663
función de partición para el, 766 y sgs.
funciones propias para el, 526
mecánica clásica del, 522
mecánica cuántica del, 523
niveles de energía del, 525
reglas de selección para el, 685
osmómetro, 975
ósmosis, 309 y sgs.
Ostwald, ley de dilución de, 815
óxido de deuterio, conductividad en el, 824
oxígeno, paramagnetismo del, 591
ozono, descomposición del, 956

palanca, regla de la, 320
Paneth, F., 865
para-hidrógeno, 210
paramagnetismo del oxígeno, 591
par electrónico, 565 y sgs.
función de onda para, 566
partición, función de, 760
constante de equilibrio y, 777
partícula en una caja, 511 y sgs.
funciones de onda, 511
longitud de onda de De Broglie para, 513
niveles de energía, 515
valores esperados de la posición y el momento, 516
partícula en una caja tridimensional, 529 y sgs.
partícula libre, mecánica cuántica de una, 510
partículas alfa, dispersión de, 473
Paschen, series de, 549, 618
Pasteur, L., 473
patrón, unidades del, 728
Pauli, principio de, 623
Pauli, principio de exclusión de, 556, 567, 774
Pauling, L., 565, 569
películas superficiales, 450
pentafluoruro fosforoso, 587

peptización, 464
periodicidad, 474
permitividad, 697
  relativa, 697
Perrin, 861
peso
  atómico (véase *masa atómica*), 3
  equivalente, 810
  molecular (véase *masa molar*)
Pfund, series de, 549
piedra caliza, descomposición de, 256
pila seca, 393
placa
  negativa, 423
  positiva, 423
Planck, constante de, 482
Planck, M., 197, 261, 473, 479, 481, 614
plano de simetría, 730
planos cristalinos, designación, 734
planta de energía, 173, 180
plato teórico, 326
plomo, celda de almacenamiento de, 423, 427
plomo-antimonio, sistema de, 347
plutonio, 872
Poiseuille,
  fórmula de, 798 y sgs.
  ley de, 785
Poisson, ecuación de, 382, 1012
polarizabilidad, 707
  distorsión, 700
  orientación, 700
poliamida, 965
poliéster, 965
polietileno, 965
poliisoprenos
  cis y *trans*, 966
polímeros, 964 y sgs.
  adición, 965
  atácticos, 967
  condensación, 965
  cristalinidad en, 969
  distribuciones de masas molares en, 976 y sgs.
  estructura primaria de, 968
  estructura secundaria de, 968
  estructura terciaria de, 969
  isotácticos, 967
  lineales, 965
  masas molares de, 27, 976 y sgs.
  sindiotácticos, 967
polvos, método de, 740
potencia de emisión, 479
potencial
  de electrodo, 403
  de flujo, 461
  de media celda, 403
  de unión líquida, 416
  electroquímico, 395, 829
  mixto, 936
potencial de celda
  dependencia de la temperatura, 405
  medición del, 413
  y energía de Gibbs, 411
potencial eléctrico, 393, 806, 1008
  en la superficie de una esfera, 381
potenciales de electrodo, 402 y sgs.
  estándar, tabla de, 404
potenciales estándar de media celda a partir de constantes de equilibrio, 408 y sgs.
  determinación de, 414
potencial químico, 237
  actividad y, 368
  de especies cargadas, 394 y sgs.
    convenciones para el, 395
  del soluto en una solución ideal binaria, 299
  de un electrólito, 376 y sgs.
  de un gas ideal
    en una mezcla, 239 y sgs.
    puro, 238 y sgs.
  en soluciones ideales diluidas, 331
  en solución ideal, 300, 317
  función de partición y, 764
  iónico medio, 377
  temperatura y, 278
  y actividad, 376
potenciómetro, 413
presiones parciales, 247
  equilibrio, 248
presión osmótica, 302, 309
  de soluciones poliméricas, 973 y sgs.
  medición de la, 312
  y actividades, 372
presión parcial, 239
  cociente propio de, 247
  concepto de, 21
  ley de Dalton, 20, 59
primera ley de la termodinámica, 107, 136 y sgs., 161, 472
principio
  de construcción, 556
  de correspondencia, 515
  de exclusión, 556
probabilidad, 758
  amplitud de, 491, 495
  densidad de, 491, 496
  distribución de
    en el átomo de hidrógeno, 550
    en estados con momento angular, 552 y sgs.
    en estados *s*, 550
  factor de, 896
  y entropía, 201 y sgs.
problema de dos cuerpos, 532 y sgs.
  ecuación de onda para, 532, 533
problemas, resolución de, 135
proceso, definición de, 107
procesos
  electroquímicos técnicos, 420
  fotofísicos, 941 y sgs.
  reales, 117
producto de solubilidad,
  constante del, 412
  determinación del, 821
producto iónico del agua,
  determinación del, 820
  tabla de valores, 821
propagación en cadena, 865
propiedad de estado, 118
propiedades coligativas, 297 y sgs., 301 y sgs.
  actividades y, 371 y sgs.
propiedades termodinámicas, 1020 y sgs.
proteína, 964
  estructura de hélice α, 968
protón
  ambiente magnético del, 641
  en un campo magnético, 639
Proust, 471
puente salino, 397, 419
punto
  peritéctico, 351
  triple, 279

quimiluminiscencia, 959

racionales, actividades, 370 y sgs.
radiación,
  adsorción y emisión de, 485
  densidad de, 684
  de varios tipos, 617
  infrarrojo, 617
  visible, 617
  y materia, 479
radiactividad, 477
  descubrimiento de la, 473
radicales libres, 865
  mecanismo de, 865 y sgs.
radio del átomo, 560
radiofrecuencia, radiación de, 617
radios, reglas de la relación de, 726
rama
  P, 663
  Q, 667
  R, 663
Raman,
  dispersión, 671
  efecto, 671
    reglas de selección para el, 675
ramificación de la cadena, 869
Raoult, ley de, 298 y sgs., 316, 328
  y soluciones no ideales, 370
rapidez
  más probable, 71
  promedio, 73
  raíz cuadrática media de la, 58
Rayleigh,
  dispersión de, 671, 981
  relación de, 984
Rayleigh-Jeans, tratamiento de la radiación del cuerpo negro de, 480
rayos
  alfa, 477
    dispersión de, 477
  beta, 477
  gamma, 477
    dispersión de, 520
  positivos, 472, 476
rayos X, 472, 617
  absorción de, 658
  descubrimiento de, 473
  difractómetro de, 739
  espectroscopia de, 645 y sgs.
    de fluorescencia de, 649
    fotoelectrónica de, 651
  examen de cristales por, 738
  frecuencias de, 614
  microanálisis de, 650
rayos X, difracción de
  en líquidos, 743
  simetría del patrón de, 731
  y enlace de hidrógeno, 716
razón mol, definición, 19

reacción,
de formación, 138 y sgs.
de la celda, 393
endotérmica, 136
energía de Gibbs de, 245
exotérmica, 136
homogénea, 845
orden de, 846
peritéctica, 352
trimolecular, 859, 897
reacción, calor de
a volumen constante, 144
dependencia en la temperatura, 146
medición del, 151
reacciones
acopladas, 262, 263
bimoleculares, 858
en superficies, 919 y sgs.
consecutivas, 861
de primer orden, 846
de segundo orden, 851 y sgs.
de seudoprimer orden, 854
en cadena, 865 y sgs.
en solución, 872
fotosensibilizadas, 955 y sgs.
heterogéneas, 845
velocidad de las, 915 y sgs.
opuestas, 859 y sgs.
químicas, 136 y sgs.
calor de las, 136 y sgs.
cambios de entropía en, 200
y la entropía del universo, 262
unimoleculares, 858, 898
teoría de las, 898
reactor nuclear, 871.
REE (resonancia del espín electrónico), 638
refracción,
de enlaces, 704
de grupos de electrones, 703
índice de, 702, 710
molar, 701, 707
tabla de, 703, 704
refrigerador, 172, 179
y horno, 167
regiones espectrales, 613, 615
regla cíclica, 187 y sgs.
reglas de aditividad, 264
reglas de selección, 617, 685
para el átomo de hidrógeno, 690
para el oscilador armónico, 685
para moléculas
diatómicas, 676
poliatómicas, 691
para rotación, 663
simetría y, 687
relación carga-masa
electrónica, 475
magnetogírica, 635
protónica, 476
relajación,
métodos de, 872
tiempo de, 702, 873 y sgs.
relatividad, teoría de la, 473, 555
rendimiento cuántico, definición de, 940
repulsión de pares de electrones de la capa de valencia, 579
reserva de calor, definición de, 162
residuos húmedos, método de los, 363
resistencia, 806
resistividad, 806
resonancia, 568
energía de, 569, 572
estructuras de, 568
híbrido de, 568
magnética, espectroscopía de, 638
nuclear, 638 y sgs.
reversibilidad
de una celda electroquímica, 413
microscópica, 900
RMN, 614, 638 y sgs.
RMN, espectro de
del acetaldehído, 643, 644
del etanol, 642
RPE (resonancia paramagnética electrónica), 638
Rice, F. O., 866
Rice-Herzfeld, mecanismo de, 866
Rice-Ramsberger-Kassel, teoría de, 898
Ritz, 484
Röentgen, 472, 473
rotaciones, 564
rotación-inversión, 729
rotor rígido, 534 y sgs., 661
funciones de onda para el, 538
RPECV, 579
Rumford, 472
Rutherford, 473, 478
modelo de, 492
Rydberg, 484
constante de, 484
fórmula de, 484, 549

s, distribución de probabilidad en estados, 550
sales dobles, formación de, 362
Schröedinger, E., 474, 487, 521
Schröedinger, ecuación de, 474, 489 y sgs., 499 y sgs., 510 y sgs., 758
carácter lineal de la, 505
dependiente del tiempo, 500
independiente del tiempo, 501
Schröedinger, modelo del átomo de, 492
Schulz-Hardy, regla de, 465
sedimentación, 987 y sgs.
constante de, 989
equilibrio de, 990
potencial de, 461
segunda ley de la termodinámica, 161 y sgs., 472
enunciado de Clausius de la, 170
enunciado de Kelvin-Planck de la, 170
semiconductores, 754 y sgs.
bandas de energía en, 754
semirreacción, 923
separación de variables, 531
serie, límite de la, 549
series (espectroscópicas)
de Balmer, 549, 618
de Brackett, 549
de Lyman, 549, 618
de Paschen, 549, 618
de Pfund, 549
series (matemáticas), 1020
SI, 7, 13, 1013 y sgs.
simetría,
centro de, 595
de cristales, 728
de funciones de onda, 590, 593
eje impropio de, 595
eje *n*-ple de, 595
elementos de, 595, 729
en patrones atómicos, 732
especie de, 606
número de, 771
operaciones de, 593 y sgs.
como matrices, 1005
operador hamiltoniano y, 593 y sgs.
plano de, 595
reglas de selección y, 687
singulete, 625
sistema,
abierto, definición de, 107
aislado, 107
cerrado, definición de, 107
cúbico, 729
de composición variable, 235 y sgs.
definición de, 107
estado de un, 107
hexagonal, 729
internacional de unidades (SI), 7, 1014
monoclínico, 729
periódico, tendencias generales del, 559
práctico de actividades de un, 372 y sgs.
propiedades, 107
romboédrico, 729
tetragonal, 729
trigonal, 729
sistemas cristalinos, 729
Slater, J. C., 565
Slater, N. B., 898
sobrepotencial, 925 y sgs.
sobrevoltaje, 925 y sgs.
activación, 927
hidrógeno, 930 y sgs.
medición del, 926 y sgs.
soles, 462
solidificación, aumento de la temperatura de, 355
sólido, curva del, 354
sólidos,
amorfos, 719
cristalinos, 718
estructura de, 718
estructura electrónica de, 751
tipos de, 719
solubilidad, 306
de gases y la ley de Henry, 333
de partículas finas, 439, 442
de sales, 361
efecto de un electrólito inerte en la, 389
efecto del ion común en la, 361
ley ideal de la, 307
solución, calor de, 144
diferencial, 144, 268
integral, 144
solución coloidal, distribución de las partículas en, 27
soluciones, 297 y sgs., 316 y sgs.
binarias, 318 y sgs.
conjugadas, 341
de polímeros, 969 y sgs.

ideales diluidas, 328 y sgs.
sólidas, 354
soluciones electrolíticas,
conducción eléctrica en, 809 y sgs.
energía de Gibbs de, 376
equilibrio en, 388
estructura de, 381 y sgs.
soluciones iónicas (véase *soluciones electrolíticas*)
soluciones poliméricas, 969
aumento del punto de ebullición de, 975
disminución de la temperatura de congelación de, 975
dispersión de luz en, 981 y sgs.
presión de vapor de, 972
presión osmótica de, 973
termodinámica de, 970 y sgs.
turbidez de, 986 y sgs.
viscosidad de, 969, 992
solución ideal,
como ley límite, 297
definición de, 240 y sgs., 297
equilibrio químico en, 335
potencial químico en, 300, 317
propiedades de la, 316
solución ideal diluida, 316, 328 y sgs.
estados estándar para, 331
potenciales químicos en una, 331 y sgs.
solución isotónica, 312
solución sólida ideal, 355
soluto, definición de, 297
Staudinger, 964
Stark-Einstein, ley de, 939
Stas, 473
Stefan-Boltzmann,
constante de, 479
ley de, 479
Stern, 460
doble capa de, 460
Stern-Volmer, gráfica de, 944
Stirling, fórmula de, 761
Stokes,
ley de, 823 y sgs., 990
línea de, 673
Stokes-Einstein, ecuación de, 830, 990
subcapas electrónicas, 557
sublimación, 279
calor de, 92
suma de estados, 760
superficie,
exceso en la, 447
mecanismo de las reacciones de, 915 y sgs.
potenciales de, 452
superficies,
de frontera, 573
descomposiciones en, 916 y sgs.
papel en la catálisis de las, 920
reacciones bimoleculares en, 919 y sgs.
superposición, 566, 576
principio de, 505
sustancia, 1
sustrato, 879
Svedberg, ecuación de, 990

T-cúbica, ley para la capacidad calorífica, 199
tablas, encabezamientos de, 1017
Tafel,
ecuación de, 930 y sgs.
pendientes de, 933
Taylor, H. S., 922
Taylor, teorema de, 999
Teller, E., 455
temperatura,
cero absoluto de, 58
como parámetro de la distribución, 72
concepto de, 100
crítica de solución, 341
de consolución, 341, 342
de fusión incongruente, 351
de llama, 160
escala,
de gas, 10
termodinámica de, 10
salto de, 873
temperatura, escala de, 10, 103 y sgs.
absoluta, 104
definición actual de, 104
de gas ideal, 10, 103, 169
kelvin, 104, 169
termodinámica, 104, 169
temperaturas características vibracionales, 84
tendencia de escape, 237
contribuciones a la, 395
de una partícula cargada, 394 y sgs.
tensímetro, 434
tensión interfacial
agua-varios líquidos, 44
líquido-líquido, 443
sólido-líquido, 443
tensión superficial, 95, 432
adsorción y, 446
de líquidos, 433
magnitud de la, 433
medición de la, 434
método de la gota pendiente, 435
método de la placa de Wilhelmy, 435
método de máxima presión de burbuja, 443
tensímetro, 434
y adsorción, 446
teorema
de desarrollo, 505
variacional, 565
teoría cinética de los gases, 53 y sgs.
integrales para la, 68
teoría de las colisiones, 906
de velocidades de reacción, 895
teorías atómicas, primeras, 471
tercera ley de la termodinámica, 182 y sgs., 196 y sgs., 209 y sgs., 260
terminación de la cadena, 865
término, símbolos de, 625, 676
a partir de la configuración electrónica, 627 y sgs.
términos, 624, 625
espectrales, 625
espectroscópicos, 625
terminología electroquímica, 423
termodinámica,
calor, definición de, 109
definiciones para, 107
de soluciones poliméricas, 970
ecuación de estado, 223 y sgs.
ecuaciones fundamentales de la, 222 y sgs.
escala de temperatura, 168
estadística, 758 y sgs.
estructura y, 758
irreversible, 899 y sgs.
ley cero de la, 100
primera ley de la, 98, 107 y sgs., 136 y sgs., 161, 472
reacción química, 136 y sgs.
segunda ley de la, 99 y sgs., 161 y sgs., 472
enunciado de Clausius, 170
enunciado de Kelvin, 163
enunciado de Kelvin-Planck, 170
trabajo,
cantidades mínimas y máximas de, 114
definición de, 108
tercera ley de la, 182 y sgs., 196 y sgs., 209 y sgs.
términos, 107 y sgs.
termoquímica, 107 y sgs.
tesla, 636
tetrametilsilano, 641
tetraóxido de dinitrógeno, disociación del, 252
Thomson, J. J., 472-74
tiempo, mecánica cuántica de sistemas de pendientes del, 681
timina, 965
titulaciones conductimétricas (véase *valoraciones conductimétricas*)
TMS, 641
trabajo
de expansión, 110
eléctrico, 219, 393 y sgs.
máximo y mínimo, 114
termodinámico, definición de, 108
transferencia, números de, 417, 816 y sgs.
Hittorf, método de, 817
método de la frontera móvil, 818
transformaciones reversibles e irreversibles, 116
transición,
configuración electrónica de los elementos de, 559
momento de, 684
integrales del, 684, 691
prohibida, 685
radiativa, 942
vertical, 677
transmitancia, 620
transporte,
de carga eléctrica, 784
de difusión, 785
de energía, 784
de masa, 784
de momento, 784
ecuación general de, 786 y sgs.
eléctrico, 805 y sgs.
números de, 417
propiedades de, 784 y sgs.
en un gas, 796
estado no estacionario, 797
traslaciones primitivas, 728
traslape, 569, 572 y sgs.

de orbitales
p, 575
s, 574
entre orbitales *s* y *p*, 574
integral de, 573 y sgs.
definición de, 570
principio de máximo, 569
trayectoria,
definición de, 107 y sgs.
reversible, 183
trayectoria libre media, definición de, 789
tríadas de Döbereiner, 473
triangulares, diagramas, 359 y sgs.
triclínico, sistema, 729
trifluoruro de boro, geometría del, 582
trigonal, sistema, 729
triplete, 625
trompo
asimétrico, 669
simétrico, 669
Trouton, regla de, 184, 695
turbidez, 986 y sgs.

u, 688
Uhlenbeck, 555
ultracentrífuga, 987 y sgs.
ultracentrifugación, 980
ultravioleta,
catástrofe, 480
espectroscopia fotoelectrónica, 655
radiación, 617
ungerade, 688
unidad de masa atómica, 2
unión, potencial de, 397, 416, 835
universo, entropía del, 208
uranio,
fisión, 872
fluorescencia de sales de, 477

valencia, método de enlace, 565
para la molécula de hidrógeno, 567
valencia, repulsión de pares electrónicos de la capa de, 579
valor medio, teorema del, 998
valoraciones conductimétricas, 822
valores
esperados, 496, 501
propios, 501
espectro de, 503
van der Waals,
constante de, 708
tabla de, 37
ecuación de, 35 y sgs., 49
isotermas de, 43
enlaces de, 727
fuerzas de, 90, 454, 464, 695
sólido de, 751
van't Hoff, 473
vapor, presión de, 42, 93
actividades y, 371
de gotas pequeñas, 439
de sales hidratadas, 357
de soluciones poliméricas, 971 y sgs.
de una solución binaria, 318 y sgs.
disminución de la, 299, 301
efecto de la presión sobre la, 289
vaporización,
calor de, 93
equilibrio de, 258
variable,
de estado, definición de, 108
dependiente, 14, 997, 999
independiente, 14, 997, 999
variables,
de composición, 18
extensivas, 13, 18
intensivas, 13, 18
naturales, 223
reducidas, 47
separación de, 531
vectores, 1003
velocidad,
componente del vector, 56
componentes de la, 64
constante de, 846
para reacciones muy rápidas, 877
de reacción, 75, 791, 841
definición de, 842
dependencia de la, de la temperatura, 75, 856, 868, 893 y sgs.
efectos salinos sobre la, 910
en solución, 909
entre iones, 910
específica, 846
fotoquímica, 940 y sgs.
leyes empíricas, 841 y sgs.
mecanismo, 841 y sgs.
para una reacción en electrodos, 927 y sgs.
teoría de la, 903 y sgs.
teoría de las colisiones en la, 895
leyes de, 844 y sgs.
mediciones de, 841 y sgs.
valores medios de las componentes individuales de la, 76
velocidades,
distribución de, 60
espacio de, 64
velocidades absolutas de reacción, teoría de las, 903 y sgs.
vibraciones, 564, 662
vibración-rotación, banda de, 660, 663 y sgs.
para la molécula de HCl, 664
rama *P*, 663
rama *Q*, 667
rama *R*, 663
vida media, tiempo de, 847
virial, ecuación, 49
viscosidad, 95, 785
coeficiente de, 792, 806, 823
de soluciones poliméricas, 969, 992
de una película, 452
específica, 992
intrínseca, 992
viscosímetro, 800
Volta, A., 420
voltaje, eficiencia de, 423
volumen de mezclado, 243
volúmenes de combinación, ley de, 471
von Laue, M., 738
von Weirmarn, ley de, 442
vulcanización, 966

Walden, regla de, 824
Werner, A., 473
Wheatstone, puente de, 811
Wien,
efecto de, 827
ley del desplazamiento de, 480
Wilhelmy, 841
Wöhler, 473

Zeeman, efecto, 636, 657
anómalo, 638
normal, 638
zeta, potencial, 462
Ziegler, K., 967

JAH

PROGRAMAS EDUCATIVOS, S.A. DE C.V.
CALZ. CHABACANO NO. 65,
COL. ASTURIAS, DELG. CUAUHTEMOC,
C.P.06850, MÉXICO, D.F.

EMPRESA CERTIFICADA POR EL
INSTITUTO MEXICANO DE NORMALIZACIÓN
Y CERTIFICACIÓN A.C. BAJO LAS NORMAS
ISO-9002:1994/NMX-CC-004:1995
CON EL NO. DE REGISTRO RSC-048
E ISO-14001:1996/NMX-SAA-001:1998 IMNC/
CON EL NO. DE REGISTRO RSAA-003

2005

La excelente calidad del contenido de este libro se basa en la presentación del enfoque unificador en cada uno de sus temas, haciendo hincapié en áreas como la termodinámica, estructuras y cinética, disciplinas necesarias para la descripción del sistema fisicoquímico bajo los fundamentos principales de la física.

De manera rigurosa y clara se estudia la termodinámica como tema medular del libro por constituir la esencia de la fisicoquímica. Sin embargo, no por ello se olvida el significado físico de los contextos matemáticos orientados a un razonamiento básico en física; por el contrario, se analizan en un amplio y primordial ámbito experimental.

Se han reescrito y revisado diversos capítulos, a los que se añadieron los adelantos más recientes en fisicoquímica; es de subrayarse la inclusión de nuevos capítulos sobre espectroscopia atómica y polímeros.

OTRAS OBRAS DE INTERES PUBLICADAS POR
ADDISON WESLEY LONGMAN:

Atkins: *Fisicoquímica*
Atkins / Clugston: *Principios de fisicoquímica*
Cruz / Chamizo / Garritz: *Estructura atómica. Un enfoque químico*
Hanna: *Mecánica cuántica para químicos*
Morrison / Boyd: *Química orgánica, nueva edición*
Ramette: *Equilibrio y análisis químico*

ISBN 968 444 316 1

9 789684 443167

PEARSON

Addison
Wesle
Longman

inmediato que los átomos con comportamiento químico similar tienen configuración electrónica exterior similar. Por ejemplo, todos los metales alcalinos tienen la configuración *ns* después de llenar una capa de ocho electrones. Los metales nobles tienen la configuración $(n-1)d^{10}ns$; el electrón solitario *s* está después de una subcapa *d* completamente ocupada y no después de una capa s^2p^6. Esto le da a los metales nobles propiedades características diferentes a las de los alcalinos. De la misma manera, podemos ver otras similitudes; por ejemplo, en los halógenos, los gases inertes, etc.

Podemos hacer algunas consideraciones respecto a la tabla 22.5. El argón tiene la configuración $1s^22s^22p^63s^23p^6$. Por lógica, sería de esperar que la subcapa 3*d* comenzara a ocuparse con el elemento siguiente al argón. No obstante, las interacciones de los electrones dan al nivel 4*s* una energía menor que la 3*d*, de modo que el nivel 4*s* se ocupa primero con los electrones de los elementos potasio y calcio; luego, los niveles 3*d* empiezan a llenarse con los *elementos de transición*, del escandio al níquel. Los elementos de transición tienen una subcapa *d* parcialmente ocupada. Un fenómeno similar se presenta después del criptón; primero empieza a ocuparse el nivel 5*s*, luego el 4*d*. La subcapa 4*f* no se ocupa hasta que no estén completos los niveles 5*s*, 5*p* y 6*s*. Después del bario, el nivel 5*d* adquiere un electrón con el lantano. Luego, el nivel 4*f* es ocupado por 14 electrones en los *elementos de transición interna*, del cerio al lutecio, las tierras raras. Los elementos de transición interna tienen *dos* subcapas internas parcialmente ocupadas, la 5*d* y la 4*f*.

En un nivel alto momento angular como el nivel *f*, $l = 3$, el electrón está mucho más cerca del núcleo que los otros electrones con el mismo número cuántico principal, como ilustra la ecuación (22.23). En el lantano y los catorce elementos siguientes, las tierras raras, el alto valor de *l* y el bajo valor del número cuántico principal, $n = 4$, comparado con $n = 6$ en la capa de valencia, contribuyen a enterrar los electrones 4*f* en el interior del átomo. Como resultado, los electrones exteriores que dan al átomo sus propiedades químicas no son muy afectados por el número de electrones *f* presente. La química de las tierras raras es muy parecida, y difiere sólo en el número de electrones 4*f* presentes.

22.7 ALGUNAS TENDENCIAS GENERALES DEL SISTEMA PERIODICO

22.7.1 Radios atómicos

El diámetro del átomo de hidrógeno en su estado fundamental es aproximadamente de 100 picometros. Aplicando la ecuación (22.23), podemos calcular que en el estado 3*s* el diámetro sería del orden de 2500 pm. Sin embargo, éste es mucho mayor que el diámetro de los átomos más grandes. A medida que recorremos los elementos a partir del hidrógeno, el aumento de carga nuclear atrae los electrones hacia el centro con más fuerza. Por tanto, la ecuación (22.23) no da una información precisa para el radio de átomos diferentes al hidrógeno.

Si comparamos los tamaños de los átomos en una familia vertical de la tabla periódica, como la de los metales alcalinos, el tamaño de los átomos aumenta de arriba hacia abajo. El electrón de valencia está en el nivel 2*s*, 3*s*, 4*s*, 5*s*, 6*s*, 7*s* conforme pasamos del litio al francio. En consecuencia, podemos mantener la afirmación general de que el radio de un átomo aumenta con el número cuántico principal de los electrones en la capa de valencia. El aumento del tamaño no es muy rápido.

Al observar una hilera horizontal de la tabla periódica, el tamaño atómico alcanza un máximo con el metal alcalino; cae rápidamente hasta un mínimo en el tercer grupo; luego aumenta de forma irregular para alcanzar otro máximo en el siguiente metal alcalino. En este comportamiento se manifiestan dos tendencias. Al pasar del litio al berilio, por